image
not
available

ZUR BILDUNG

DER

OZEANISCHEN SALZABLAGERUNGEN

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ERSTES HEFT

MIT 34 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Einleitung	1
Arbeitsplan und Einteilung	7
I. Der Kristallisationsgang	8
A. Ein Bodenkörper (Löslichkeitsbestimmung)	9
B. Zwei Bodenkörper	10
1. Ohne Einwirkung (Konstante Lösungen)	10
2. Graphische Darstellung (Kristallisationsendpunkt)	11
3. Bildung eines Zwischenprodukts (Inkongruente Lösungen)	13
C. Drei Bodenköper	16
1. Die konstanten Lösungen	17
2. Graphische Darstellung	19
3. Kristallisationsbahnen und Kristallisationswege	22
D. Prüfung der Ergebnisse	25
1. Qualitativer Kristallisationsgang	26
2. Quantitativer Kristallisationsgang	26
II. Einfluß der Zeit	27
A. Das Differentialtensimeter	28
1. Tensionsänderung beim Auskristallisieren	29
2. Tensimetrische Andeutung von Sättigungsfehlern und durch Verzögerung ausgebliebenen Körpern	30
3. Gesetzmäßigkeit in der Verzögerungserscheinung	32
B. Mitberücksichtigung von Chlornatrium	33
1. Die konstanten Lösungen	34
2. Die graphische Darstellung	36
3. Die Paragenese	37
4. Der Kristallisationsgang	38
5. Mehrfache Inkongruenz	40
III. Einfluß der Temperatur	41
A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur	43
B. Erste Periode (25° bis 37°). Fortfallen von Schönit, Reichardtit und Hexahydrat	45
1. Fortfallen von Schönit bei 26°	45

Seite
2. Fortfallen von Reichardtit $MgSO_4 . 7 H_2O$ bei 31° . . . 49
3. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat bei 35,5° . . 49
C. Zweite Periode (37° bis 55°). Auftreten von Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit . . . 50
1. Auftreten von Langbeinit bei 37° . . . 50
2. Auftreten von Loeweit bei 43° . . . 52
3. Auftreten von Vanthoffit bei 46° . . . 53
4. Weiterentwickelung der neugebildeten Mineralien . . . 53
D. Dritte Periode (55° bis 83°). Fortfallen von Astrakanit, Leonit und Kainit . . . 55
1. Fortfallen von Astrakanit bei 60° . . . 55
2. Fortfallen von Leonit bei 61,5° . . . 55
3. Fortfallen von Kainit bei 83° . . . 57
4. Zusammenstellung der Resultate . . . 57
E. Kristallisationsgang bei 83° . . . 59
F. Paragenese unterhalb 25° . . . 61
1. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat und Kieserit 61
2. Fortfallen von Thenardit und Bildung von Glaubersalz . 62
3. Fortfallen von Leonit (18°) . . . 62
4. Fortfallen von Astrakanit (4,5°) . . . 63
5. Paragenese bei 4,5° . . . 63

IV. Einfluß vom Druck . . . 64
A. Einfluß des Druckes auf die Bildungstemperatur von Tachhydrit 66
B. Theoretische Ermittelung des Druckeinflusses . . . 68
C. Anwendung auf die natürliche Salzbildung . . . 68

V. Anwendungen . . . 69
A. Darstellung der verschiedenen Salzvorkommnisse . . . 69
B. Eintrocknen des Meerwassers . . . 71
1. Zusammensetzung der Meerwassersalze . . . 71
2. Kristallisationsgang bei 25° . . . 72
3. Kristallisationsgang bei 83° . . . 75
4. Die Jahresringe . . . 75
C. Die sekundären Verwandlungen . . . 76
1. Sekundäre Wassereinwirkung bei 25° . . . 76
2. Sekundäre Bildungen bei 83° . . . 80
3. Sekundäre Verwandlungen bei veränderlicher Temperatur 81
D. Die Temperaturbestimmung . . . 82
1. Die einzelnen Mineralien . . . 82
2. Die Paragenesen . . . 82

Einleitung.

Als ich 1896 meine Stellung an der Amsterdamer Universität mit derjenigen an der Berliner Akademie der Wissenschaften und an der dortigen Universität vertauschte und dadurch fast unbeschränkte Verfügung über meine Zeit erhielt, handelte es sich um Feststellung eines Arbeitsplanes. Derselbe ergab sich durch Fortsetzung der Untersuchungen, welche mich in der Amsterdamer Zeit beschäftigten, wo ich mich zuletzt dem Oxydationsmechanismus, der racemischen Spaltung und der Doppelsalzbildung gewidmet hatte.

Zur Verfolgung des Oxydationsproblems zeigten sich alsbald feinere Messungen notwendig, um die elektrischen Begleiterscheinungen fassen zu können, für die sich meine Berliner Einrichtung nicht eignete.

Das Problem der racemischen Spaltung konnte als gelöst betrachtet werden, nachdem die zugrunde liegende Umwandlungserscheinung allseitig verfolgt war [1]).

Das Problem der Doppelsalzbildung führte dagegen bei deren Anwendung auf die natürliche Salzlagerbildung zu einer umfassenden Arbeit, die wahrscheinlich erst in zwei Jahren zum Abschluß gelangen wird und also zehn Jahre beanspruchen sollte. Die erste Hälfte dieser Arbeit, welche an sich ein Ganzes bildet, liegt hier nunmehr vor.

Schon meine Amsterdamer Untersuchungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen [2]) hatten mich mit der Salzlager-

---

[1]) Mit van Deventer, Goldschmidt, Jorissen, Kenrick, Dawson u. Wolf-Müller; Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 173; 17, 49 u. 505; Berl. Ber. 30, 1749; 31, 528, 2206; 32, 857. — [2]) van 't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

bildung und -verarbeitung in Beziehung gebracht; war doch das Doppelsalz, an dem, gemeinschaftlich mit van Deventer, die Bildungs- und Umwandlungstemperatur entdeckt wurde, der Astrakanit [1]), der sowohl mineralogisch als technisch eine gewisse Rolle spielt. Kurz nachher wies Prof. van Bemmelen 1889 in einer Leidener Rektoratsrede auf die mögliche geologische Bedeutung derartiger Untersuchungen hin. Vor allen Dingen aber drückte sich Prof. Meyerhoffer [2]) in einer der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung wie folgt aus: „Die Bildung der Salzlager in Staßfurt, Wieliczka und an anderen Orten, sofern sie auf maritimen Ursprung zurückzuführen sind, kann nicht eher eine detaillierte Erklärung erhalten, ehe die Löslichkeit und Gleichgewichtsverhältnisse der im Meere vorkommenden Salze einer systematischen Untersuchung unterworfen werden.“ Inzwischen hatte van der Heide zum erstenmal das Existenzgebiet eines Salzes, des Schönits, festgelegt [3]) und dabei den Kaliastrakanit oder Leonit entdeckt (der alsbald als Naturvorkommnis von Naupert und Wense beschrieben wurde [4]), während Löwenherz beim Verfolgen der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Sulfaten und Chloriden von Magnesium und Kalium das oktaedrische Achsensystem einführte [5]), ohne welches die allmählich mehr verwickelten Verhältnisse sich kaum übersehen lassen.

Als dann die Hauptarbeit wesentlich dem Problem der natürlichen Salzlagerbildung zugewendet wurde, war eine gewisse Einschränkung der Aufgabe notwendig. Dabei war der Gesichtspunkt maßgebend, daß allerdings ein konkretes, durch die Natur gegebenes Problem vorlag, daß jedoch bei dessen Bearbeitung eine möglichst allgemeine Fragestellung erwünscht sei. Eine Einschränkung des Naturproblems und eine Erweiterung der Aufgabe wurden demnach ins Auge gefaßt. Die Einschränkung des Naturproblems wurde dadurch erzielt, daß von den salzigen Mineralvorkommnissen nur das Wesentliche berücksichtigt wurde. Während

---

[1]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 1887, p. 1; Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 170; Bakhuis Roozeboom, ibid. 2, 518. — [2]) Sitzungsber. 1895, math. Klasse CIV, Abt. IIb. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416. — [4]) Berl. Ber. 26, 873. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 459.

nämlich in den Salzlagern das eine Element nach dem andern aufgefunden wird und schließlich wohl derjenige Recht behalten wird, der behauptet, daß alles überall vorkommt, besteht die Hauptmasse dieser natürlichen Bildungen aus einer verhältnismäßig geringen Anzahl von Bestandteilen. Neben Chlornatrium sind in erster Linie die Chloride und Sulfate von Magnesium und Kalium (mit dem Kristallwasser) zu berücksichtigen; aus diesen besteht bekanntlich die Hauptmasse der Salzschichten, das untere Steinsalz und die überliegenden Abraumsalze.

In zweiter Linie kommen dann die Verbindungen des Calciums, welche als Leitmineralien die untere Steinsalzschicht in Anhydrit- und Polyhalitregion zerlegen. Der Menge nach würde jetzt wohl das Brom an der Reihe sein, von welchem jedoch, als für die allgemeine Fragestellung weniger wichtig, Abstand genommen wurde. Dagegen sind die Borate hinzugezogen, welche wichtige Vorkommnisse aufweisen und deren Behandlung eine charakteristische Seite bietet und dem Ganzen eine Abrundung gibt, begrenzt durch das zweite entsprechende Naturproblem der Silikatbildung.

Ist in dieser Weise die gestellte konkrete Aufgabe eingeschränkt und abgerundet, so kann die Fragestellung allgemein gestaltet werden. Während es nämlich überaus wahrscheinlich ist, daß die natürlichen Salzlager der Einengung einer dem Meereswasser entsprechenden Lösung entstammen, ist das Problem in dieser Beziehung ganz allgemein gehalten, und, unter Einschränkung auf die erwähnten Substanzen, der Vorgang beim Einengen allgemein verfolgt. Die Mengenverhältnisse sind also beliebig verschieden gedacht und in derselben Weise ist mit den Faktoren gehandelt, wie Druck, Temperatur und Zeit, welche die Natur der Ausscheidungen beeinflussen. Die Beantwortung dieser Fragen ist soweit verfolgt, daß sie die Lösung der entsprechenden Aufgaben in weitestem Sinne enthält, daneben ist jedoch bei der speziellen Durchführung mit den natürlichen Verhältnissen Fühlung gehalten, um unnötige Detailarbeit zu vermeiden.

So ist auch die Haupteinteilung den natürlichen Verhältnissen entnommen, und ist dieser erste Band den Hauptbestandteilen

gewidmet, aus denen die Salzbildungen aufgebaut sind, während die mehr als begleitende Mineralien wichtigen Kalksalze und Borate einen zweiten Band ausfüllen werden. Wie schon bemerkt, bildet bei dieser Einteilung der erste Band ein vollständig abgerundetes Ganzes.

Ich will diese einleitenden Worte nicht abschließen, ohne diejenigen dankend zu erwähnen, welche bei der Ausarbeitung des ziemlich umfassenden Programms ihre Kräfte zum besten gaben. In erster Linie mein stetiger Mitarbeiter Prof. Meyerhoffer, dann aber auch die vielen anderen, die im Laufe dieser Schrift Erwähnung finden werden, wie sie schon in den detaillierten Veröffentlichungen in den Sitzungsberichten der preußischen Akademie der Wissenschaften erwähnt wurden; während ich den Herren Kubierschky und Precht die wertvollsten Angaben an Ort und Stelle in den Salzablagerungen selbst verdanke.

Schließlich sei eine Zusammenstellung der Abhandlungen gegeben, welche in diesem ersten Bande zu einem Ganzen umgearbeitet sind:

1. Mit van Deventer, Umwandlungstemperatur bei der Doppelsalzbildung. Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 170, 1887.

2. van der Heide, Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat. Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416, 1893.

3. Löwenherz, Gesättigte Lösungen von Magnesiumchlorid und Kaliumsulfat. Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 459, 1894. (Nachtrag ebendas. 23, 95).

4. Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, 1895, Bd. CIV, II b.

5. van 't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig 1897.

6. Mit Meyerhoffer, Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1897, S. 69.

7. Mit Meyerhoffer, ebendas. II. Chlormagnesium und dessen Hydrate, 1897, S. 137. Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 75.

8. Mit Meyerhoffer, ebendas. III. Existenzbedingungen von Carnallit, 1897, S. 487. Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 64.

9. Mit Meyerhoffer, ebendas. V. Auskristallisieren der Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium bei 25°, 1897, S. 1019.

10. Mit Donnan, ebendas. VI. Maximaltension der gesättigten Lösungen von obigen Salzen bei 25°, 1897, S. 1146.

11. Mit Saunders, ebendas. VII. Thenardit, Glaserit und Sulphohalit, 1898, S. 387.

12. Mit Estreicher-Rozbierski, ebendas. VIII. Magnesiumsulfatpenta- und -tetrahydrat, 1898, S. 487.

13. Mit Meyerhoffer, ebendas. IX. Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25°, 1898, S. 590 und 814.

14. Mit Williams, ebendas. X. Auftreten von Leonit bei 25°, 1898, S. 808.

15. Mit Dawson, ebendas. XII. Magnesiumsulfatfünfviertelhydrat, 1899, S. 340.

16. Mit Meyerhoffer, ebendas. XIII. Eintrocknen des Meereswassers bei 25°, 1899, S. 372.

17. Mit Dawson und Kenrick, ebendas. XIV. Einfluß des Drucks auf die Tachhydritbildung, 1899, S. 557. Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 27.

18. Mit Kassatkin, ebendas. XVI. Magnesiumkaliumsulfatfünfviertelhydrat, 1899, S. 951.

19. Wilson, ebendas. XVII. Beziehung in der Zusammensetzung der bei 25° gesättigten Lösungen, 1899, S. 954.

20. Meyerhoffer und Saunders, Über reziproke Salzpaare II. Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 3.

21. van 't Hoff, Cristallisation à température constante, Congrès international de Physique, 1900.

22. van 't Hoff, Bildungsverhältnisse ozeanischer Salzablagerungen. Naturw. Wochenschr. 1901, S. 73.

23. Mit von Euler-Chelpin. Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. XIX. Tension der an Chlornatrium gesättigten Lösungen bei 25°, 1900, S. 1018.

24. Mit Meyerhoffer, ebendas. XXI. Bildung von Kainit bei 25°, 1901, S. 420.

25. van 't Hoff, Auskristallisieren komplexer Salzlösungen. Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Heft 22.

26. Mit Meyerhoffer und Smith. Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. XXIII. Auftreten von Kieserit bei 25°, 1901, S. 1034.

27. Mit Meyerhoffer und Cottrell, ebendas. XXV. Bildung von Langbeinit bei 37°, 1902, S. 276.

28. Mit O'Farelly, ebendas. XXVI. Bildung von Löweït bei 43°, 1902, S. 370.

29. van 't Hoff, Acht Vorträge, gehalten in Chicago. Braunschweig 1902.

30. Kubierschky, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Eigentümliches Salzvorkommen im Magdeburg-Halberstädter Becken, 1902, S. 404.

31. Mit Meyerhoffer, ebendas. XXIX. Temperatur der Hartsalzbildung, 1902, S. 1106.

32. Meyerhoffer, Tetragene Doppelsalze, besonders Kainit. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 145.

33. Jaeger, Identität von Simonyit und Astrakanit. Tschermaks Mitteilungen 1903, S. 103.

34. Mit Barschall. Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. XXX. Glaserit, Arkanit, Aphtalose und Natronkalisimonyit, 1903, S. 359.

35. Mit Just, ebendas. XXXI. Bildung von Vanthoffit bei 46°, 1903, S. 499.

36. Mit Meyerhoffer, ebendas. XXXII. Obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit, 1903, S. 678.

37. Mit Grassi und Denison, ebendas. XXXIV. Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83°, 1904, S. 518.

38. Mit Sachs und Biach, ebendas. XXXV. Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83°, 1904, S. 576.

39. Mit Meyerhoffer, ebendas. XXXVI. Die Mineralkombinationen von 25° bis 83°, 1904, S. 659.

Arbeitsplan und Einteilung.

Die Untersuchung, welche sich bezog auf die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium mit Rücksicht auf die natürliche Salzlagerbildung, wurde derart durchgeführt, daß immer das spezielle Problem vor Augen gehalten wurde. Ohne das wäre man angewiesen auf eine systematische Durchforschung sämtlicher in Frage kommenden Verbindungen und deren Kombinationen, welche nur mit großem Arbeitsaufwand, der kaum lohnen würde, zu bewältigen wäre. Die Aufgabe war vielmehr, möglichst Kräfte für das Hauptziel zu ersparen. Ein Nachteil ist damit allerdings verbunden, der sämtlichen auf einen konkreten Zweck gerichteten Arbeiten gemeinsam ist; die Unterteile haben nämlich öfters einen fragmentarischen Charakter. Und noch ein zweiter Umstand kommt hinzu: die schließlich zusammengehörenden Fragmente sind zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Personen ausgeführt; das Ganze bietet dadurch nicht die Garantie der Gleichmäßigkeit, welche eine einzige durchgeführte Arbeit hat. Jedoch schließen die vielfachen gegenseitigen Kontrollen jede größere Ungleichmäßigkeit aus.

Die verschiedenen Faktoren, welche auf die Ausscheidung bei Einengung von komplexen Lösungen Einfluß ausüben und auf die spätere sogenannte sekundäre Verwandlung, sind im wesentlichen die Löslichkeit und die Mengenverhältnisse der gelösten Körper, die Zeit, die Temperatur und der Druck. Wählt man sich zunächst die letzten drei Faktoren derart, daß die Untersuchung sich bequem gestaltet, so entwickelt sich an Hand der Beobachtung ein leicht übersichtliches Bild des Vorganges beim Auskristallisieren. Die anderen Faktoren können dann nach und nach eingeschaltet werden, und so entsteht die folgende Einteilung:

I. Der Kristallisationsgang.
II. Einfluß der Zeit.
III. Einfluß der Temperatur.
IV. Einfluß des Druckes.
V. Anwendungen.

I. Der Kristallisationsgang.

Wählt man sich die Umstände möglichst bequem, um die Gesetze, welche das Auskristallisieren komplexer Lösungen beherrschen, zu verfolgen, so ist als Druck selbstverständlich gewöhnlicher Atmosphärendruck zu nehmen, als Temperatur eine konstante, leicht erreichbare, für die 25° gewählt wurde. Was die Zeit betrifft, hat deren Dauer, wie nachher zu erörtern ist, großen Einfluß auf die Natur der Ausscheidungen; diesbezüglich hat der Einengungs- und Kristallisationsvorgang stattgefunden, wie es beim gewöhnlichen Laboratoriumsversuch der Fall ist, in großen offenen Kristallisierschalen.

Die Methode, welche bei diesen Versuchen angewendet wurde, um quantitativ den Kristallisationsgang festzustellen, ist eine andere gewesen als diejenige, welche Usiglio[1]) benutzte, als er das Problem der natürlichen Salzbildung verfolgte, Meereswasser einengte und sowohl Natur als Menge der successiven Ausscheidungen feststellte. Ein besserer Weg wurde eröffnet, indem, nach Feststellung der Natur dieser Ausscheidungen durch direktes Einengen, an Hand einiger nicht einmal zahlreicher Löslichkeitsbestimmungen der Einblick in den quantitativen Kristallisationsvorgang gewonnen wurde, und zwar nicht für eine einzige Lösung, wie Meereswasser, sondern für alle, die gegebene Bestandteile in möglichst wechselnden Verhältnissen enthalten.

Dieser Weg sei an einem einfachen Fall, gewählt auf dem uns interessierenden Gebiet, gezeigt, und, da derselbe an Hand

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. 27, 92 u. 172 (1849).

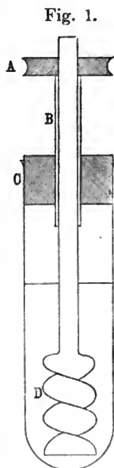
von Löslichkeitsbestimmungen verfolgt wird, sei zunächst das Verfahren beschrieben, das hierbei angewendet wurde.

A. Ein einziger Bodenkörper.

(Die Löslichkeitsbestimmung [1]).

Der Thermostat, in dem die Bestimmungen ausgeführt wurden, war einer nach Ostwald, mit Rührvorrichtung und Toluolregulator. Die darzustellende Lösung war zum Betrage von etwa 100 g in einem zylindrischen Gefäß (Fig. 1) enthalten, und wurde durch einen mittels Luftmotor (dessen Bewegung auf die Scheibe *A* übertragen wird) getriebenen schraubenförmigen Glasrührer *D* (gehalten durch die im Gummipfropfen *C* befindliche Glasröhre *B*) mit etwa 50 g der nötigen Bodenkörper gerührt. An Hand irgend eines einfachen Merkmals wurde die Konstanz der Zusammensetzung geprüft, zu welchem anfangs das spezifische Gewicht, später der Chlorgehalt in einer kleinen Probe benutzt wurde.

Fig. 1.



Die Entnahme einer Probe zur Chlorbestimmung geschah mit einer gewöhnlichen Pipette, versehen mit einer kleinen, Baumwolle enthaltenden kugelförmigen Filtriervorrichtung, wie sie die Figur 2 in *A* zeigt.

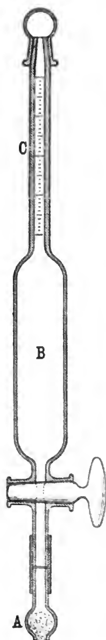
Von der abgesaugten Flüssigkeit wurden ein paar Tropfen in Wägegläschen eingewogen und der Chlorgehalt nach Volhardt bestimmt. Zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes wurde eine Probe in einer etwas modifizierten Landoltschen Pipette (Fig. 2) mit der nämlichen Filtriervorrichtung eingesaugt [2]), und das Volumen an dem mit einer Teilung versehenen oberen Halse *A* bei 25° abgelesen.

Ist die Einstellung konstant, und handelt es sich nur um einen einzigen Bodenkörper, wie bei der Bestimmung der Löslichkeit von Chlornatrium, so kann bei dessen sichtbarer Anwesenheit

[1]) Meyerhoffer und Saunders, Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 464. — [2]) van 't Hoff und Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akademie d. Wissenschaften 1898, S. 817.

auf Sättigung geschlossen werden, und mit der erwähnten oder einer derselben ähnlichen Pipette, welche jetzt keine Einteilung braucht, die Probe zur definitiven Analyse genommen werden. In den komplexeren Lösungen mit einer größeren Anzahl Bodenkörper sind die Vorsorgemaßregeln zur Sicherung der Sättigung zu verschärfen, wie nachher erörtert werden wird.

Fig. 2.



Das Resultat der Bestimmung wurde durchwegs derart umgerechnet, daß die auf 1000 Mol. Wasser vorhandene Menge, ebenfalls in Molekülen umgerechnet, zum Ausdruck kam, unter Abrundung auf halbe Moleküle. Der gesättigten Lösung von Chlornatrium entspricht demnach:



$$1000\,H_2O \quad 111\,NaCl \text{ (bei } 25^0\text{)}$$ [1].

Für den verfolgten Kristallisationsgang sagt dies bekanntlich aus, daß, so lange die Lösung verdünnter ist als dieser Zusammensetzung entspricht, bei 25° keine Ausscheidung erfolgt; daß beim Erreichen derselben (durch Einengung) diese eintritt, und von jetzt an bis zum gänzlichen Eintrocknen die Lösung dieselbe Zusammensetzung behält.

B. Zwei Bodenkörper.

Fügt man ein zweites Salz hinzu und verfolgt man auch jetzt den Kristallisationsgang der beide enthaltenden Lösungen, so können die Verhältnisse durch die gegenseitige Einwirkung der Salze verwickelt werden. Dieselbe sei zunächst ausgeschlossen.

1. Ohne chemische Einwirkung.

(Konstante Lösungen.)

Chemische Einwirkung ist ausgeschlossen, falls die Salze eine gemeinsame Säure oder Base, kurz ein gemeinsames Ion haben,

---

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 244.

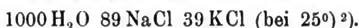
und die beiden Salze sich nicht zu einem Doppelsalz verbinden (oder ein Hydrat bilden). Als Beispiel sei die Kombination Chlornatrium und Chlorkalium gewählt.

Bei Bekanntheit der Löslichkeit dieses zweiten Salzes:



$$1000\,H_2O \cdot 88\,KCl \text{ (bei } 25^0\text{)}$$ [1]

läßt sich der Kristallisationsvorgang sowie auch die Mengenverhältnisse übersehen mit Hilfe von einer einzigen weiteren Löslichkeitsbestimmung. Dieselbe bezieht sich wiederum auf eine sogenannte *konstante Lösung*, das ist eine, deren Zusammensetzung von den Mengenverhältnissen unabhängig ist. Die Bedingung für diese Konstanz ersieht man leicht beim Ausgehen, z. B. von der an Chlornatrium gesättigten Lösung mit diesem Salze in Überschuß. Wird derselben Chlorkalium zugegeben, so ändert sich die Zusammensetzung der Lösung, bis auch das Chlorkalium überschüssig am Boden liegt. Die dadurch eingeführte neue Sättigung nimmt die Möglichkeit einer weiteren Änderung weg, und die konstante Lösung, um die es sich handelt, ist also die an beiden Salzen gesättigte, mit der Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O \quad 89\,NaCl \quad 39\,KCl \text{ (bei } 25^0\text{)}$$ [2].

Aus der letzten Zahl geht unmittelbar hervor, daß Lösungen, welche Chlornatrium zu Chlorkalium in einem stärkeren Verhältnis als 89.58, 5:39.74,5 enthalten, zuerst Chlornatrium ausscheiden werden bei der Einengung; im umgekehrten Falle tritt zuerst Chlorkalium auf. In beiden wird die Zusammensetzung sich (durch die Ausscheidung) derjenigen für gleichzeitige Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium nähern, bis diese erreicht ist, und dann trocknet die Lösung unter Ausscheidung beider Salze und bei konstanter Zusammensetzung ein.

2. Graphische Darstellung.

(Kristallisationsendpunkt.)

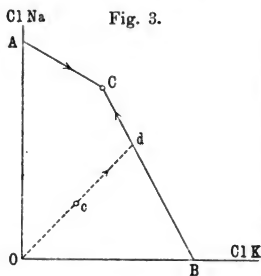
Im obigen Fall liegen also die Verhältnisse noch einfach; damit die Durchsichtigkeit bei Übertragung auf kompliziertere

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen, S. 240. — [2]) Precht und Wittgen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1667.

Fälle beibehalten bleibt, sei die Zusammensetzung der erwähnten konstanten Lösungen in Fig. 3 dargestellt.

Trägt man, von *O* ausgehend, die Chlornatriummenge vertikal, die Chlorkaliummenge nach rechts auf, so entsprechen den obigen Daten drei Punkte, *A* für Chlornatrium, *B* für Chlorkalium und *C* für beide. Wird *C* mit *A* und *B* durch eine Linie verbunden, die einfachshalber gerade genommen werden kann, so entspricht *AC* Sättigung an Chlornatrium bei steigendem Gehalt an Chlorkalium, *BC* Sättigung an Chlorkalium bei steigendem Gehalt an Chlornatrium. Sehr leicht sieht man nun, was beim Einengen irgend einer Lösung stattfindet; dieselbe sei ungesättigt und entspreche also innerhalb *OACB* einem Punkte *c*, dessen Lage durch die Zusammensetzung gegeben ist. Wird nun eingeengt, so ändert sich das Mengenverhältnis der Chloride nicht, wohl aber steigt der auf 1000 H_2O umgerechnete Betrag an; dies entspricht einer Bewegung, die sich in gerader Linie (von *c* ausgehend) von *O* entfernt, also *cd* entlang in der Pfeilrichtung. Das Begegnen bei *d* bedeutet den Anfang der Chlorkaliumausscheidung, damit Richtungsänderung in der Bewegung, welche die Erscheinungen abspiegelt und sich nunmehr auf *C* zuwendet bzw. sich von *B* in der Pfeilrichtung entfernt, bis in *C* völliges Eintrocknen stattfindet. Dasselbe ist dort mit jeder Lösung schließlich der Fall, und so wird *C* als *Kristallisationsendpunkt* bezeichnet.

Fig. 3.



Dieser graphischen Darstellung kann nun noch der Satz entnommen werden, auf den sich schließlich auch in den kompliziertesten Fällen der Kristallisationsgang gründen läßt. In Worten kommt derselbe auf folgendes hinaus:

Die Lösung entfernt sich beim Auskristallisieren in ihrer Zusammensetzung immer mehr von derjenigen, welche nur das Auskristallisierende enthält und daran gesättigt ist.

Einfach erhellt dies, falls das Umgekehrte von demjenigen getan wird, was beim Kristallisieren unter Einengung geschieht, also durch Zusatz von Wasser und dem sich Ausscheidenden; die Lösung wird dann offenbar mehr und mehr zu einer gesättigten Lösung dieses letzteren allein, indem die anderen Bestandteile, was sie auch immer sein mögen, relativ allmählich zum Verschwinden kommen.

Von diesem Satz bringt die Fig. 3 mehrere Anwendungen. Scheidet sich Chlorkalium auf *BC* aus, so entfernt man sich von dem Punkte *B*, in dem Sättigung an Chlorkalium besteht; scheidet sich Chlornatrium auf *AC* aus, so entfernt man sich entsprechend von *A*. Scheiden sich in *C* beide aus, so bleibt man in *C*, da man sich weder nach *A* noch nach *B* hinbewegen kann und anderes ausgeschlossen ist; scheidet sich in *c* nichts aus, so entfernt man sich vom Punkte *O*, in dem die Lösung eben nichts enthält.

3. Bildung eines Zwischenproduktes.

(Inkongruente Lösungen.)

Bilden die beiden Körper, deren Löslichkeitsverhältnisse verfolgt werden, ein Zwischenprodukt oder ein Hydrat, so ist dessen Rolle beim Kristallisieren leicht Rechnung zu tragen. Nimmt man als Beispiel Chlorkalium und Magnesiumchlorid ($MgCl_2 . 6 H_2O$), die sich bekanntlich zu Carnallit ($MgCl_3K . 6 H_2O$) verbinden, so liegen die Verhältnisse wie folgt: Eintragen von Magnesiumchlorid in die an Chlorkalium gesättigte Lösung, bei Anwesenheit des letzteren in Überschuß, wird zunächst eine Anreicherung der Lösung an Magnesium zur Folge haben, bis daran Sättigung eintritt und das zugesetzte Magnesiumchlorid nicht mehr aufgenommen wird. Dieses bleibt jedoch nicht als solches bestehen, sondern verbindet sich mit dem überschüssigen Chlorkalium zu Carnallit, und dasselbe Endstadium wird erreicht bei Zusatz von Carnallit statt Magnesiumchlorid[1]); mit anderen

[1]) Bei der Herstellung derartiger Lösungen, welche theoretisch auch aus den Einzelsalzen darstellbar sind, ist es wesentlich, die schließlich erzielten Doppelverbindungen von vornherein zu verwenden, da sonst Überkrustung der Sättigung vorbeugen kann.

Worten, die konstante Lösung, auf die man jetzt stößt, ist die an Chlorkalium und Carnallit gesättigte, und so besteht offenbar eine zweite, die gesättigt ist an die andere binäre Kombination Magnesiumchlorid und Carnallit. Die bzw. Zusammensetzung ist bei 25°:

$1000\,H_2O$ 11 KCl 72,5 $MgCl_2$ (Chlorkalium, Carnallit[1]);

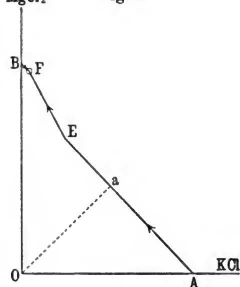
$1000\,H_2O$ 2 KCl 105 $MgCl_2$ (Magnesiumchlorid, Carnallit[2]).

Eine graphische Darstellung, in der auch die Sättigung an Magnesiumchlorid allein aufgenommen ist:

$1000\,H_2O$ 108 $MgCl_2$ (bei 25°)[3],

gewährt wiederum einen vollständigen Einblick in die Kristallisationsverhältnisse. *A* und *B* entsprechen der Sättigung an bzw. Kalium- und Magnesiumchlorid allein, *E* und *F* denjenigen an den bzw. Kombinationen mit Carnallit. Die successiven Punkte sind durch Geraden verbunden. Daß die Pfeilrichtung auf *AE* und *BF* von bzw. *A* und *B* sich entfernt, ist aus dem früheren klar. Wie dieselbe auf *EF* gerichtet ist, geht aus der hier stattfindenden Carnallitausscheidung hervor. Die Zusammensetzung entfernt sich dadurch immer mehr von einer an Carnallit allein gesättigten Lösung, welche auf der Linie *Oa* liegt. Die Pfeilrichtung ist also auf *F* zugewendet. Um an einem bestimmten Falle den Kristallisationsgang zu verfolgen, sei Carnallit in überschüssigem Wasser gelöst und diese Lösung bei 25° eingeengt. Entsprechend der Begegnung von *EA* in *a* findet dann zunächst Chlorkaliumausscheidung statt, dann wird *E* erreicht und Carnallit gebildet.

Fig. 4.



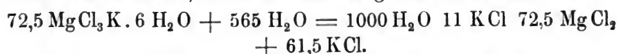
Zwei Fälle sind jetzt zu unterscheiden, je nachdem die Ausscheidungen entfernt werden oder nicht. Im ersten Falle wird

[1]) Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 95; van 't Hoff u. Meyerhoffer, Sitzungsber. der Kgl. preuß. Akademie d. Wissensch. 1897, S. 1033. — [2]) Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 478. — [3]) Ibid. 13, 479.

schließlich immer F erreicht, das also als Kristallisationsendpunkt zu bezeichnen ist und in dem sich Canallit und Chlormagnesium bis zum gänzlichen Eintrocknen ausscheiden. Im zweiten wird unter Aufzehrung des Chlorkaliums in E sich Carnallit bilden, und im gewählten Beispiel also der ursprüngliche Carnallit wieder entstehen.

Die graphische Darstellung veranlaßt noch zu einer Bemerkung bezüglich der im Grunde willkürlichen Wahl gerader Linien zur Verbindung der Punkte A, E, F und B. Daß nicht unwesentliche Abweichungen von der Geraden vorkommen müssen, beweist schon der Winkel, unter welchem AE und FE in E zusammenstoßen. Da die Fortsetzung von AE über E hinaus einer Übersättigung an Carnallit entspricht, müßte diese Fortsetzung außerhalb $OBFEA$ fallen. Der Winkel in E müßte also nach innen kleiner als zwei rechte sein [1]). Bei geeigneter Anwendung der graphischen Darstellung kann man jedoch den mit der Willkür der Annahme zusammenhängenden Schlußfolgerungen entgehen, wie sich nachher zeigen wird.

Eine für die Löslichkeitsbestimmung sehr wichtige Bemerkung muß noch angeknüpft werden. Die Lösung im Kristallisationsendpunkte F besteht nämlich, wie die Lösung eines einfachen Körpers, aus der Summe von Wasser und Bodenkörpern; in E ist solches dagegen nicht der Fall; diese Lösung entsteht vielmehr aus Carnallit, unter Ausscheidung von Chlorkalium:



$$72{,}5\, MgCl_3K\,.\,6\, H_2O + 565\, H_2O = 1000\, H_2O\ \ 11\, KCl\ \ 72{,}5\, MgCl_2 + 61{,}5\, KCl.$$

Bei Herstellung derartiger *inkongruenter* [2]) *Lösungen* muß auf die Sättigung besonders geachtet werden, da von einem der Bodenkörper unverhältnismäßig viel verbraucht wird, von anderen gar nichts, und so seien hier die Vorsichtsmaßregeln erwähnt, die in derartigen Fällen berücksichtigt wurden.

Hat sich Konstanz in der Zusammensetzung der Lösung eingestellt, so kann im allgemeinen nochmals mit neuen Mengen

---

[1]) **Baur.** Chemische Kosmographie. München 1903, S. 120. — [2]) **Meyerhoffer**, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien, math. Klasse, 1895, S. 849.

der Bodenkörper gerührt werden. Besser ist jedoch, eine Probe der filtrierten Lösung bei 25° mit einem wohlausgebildeten Kristall der betreffenden Bodenkörper in Berührung zu lassen, und zu sehen, ob dieser sich nicht ändert. Danach richtet sich dann der weitere Zusatz.

Nach Analyse ist schließlich nie zu versäumen, durch die Berechnung zu prüfen, ob einer der Bodenkörper ausgegangen ist. Dazu werden die genommenen Mengen in Grammolekülen umgerechnet und folgende Gleichung angesetzt, die einem speziellen Fall entnommen ist:

Es handelte sich um Bestimmung der Sättigung an Magnesiumsulfat und Schönit $MgK_2(SO_4)_2 6 H_2O$ bei 47°[1]. Die zusammengebrachten Mengen betrugen 5 g $MgSO_4 . 7 H_2O$ (= 0,02 Grammol.), 5 g Schönit (= 0,012 Grammol.) und 5 g Wasser (= 0,277 Grammol.). Die Analyse der Lösung entsprach:

$$1000 H_2O\ 16 K_2SO_4\ 67 MgSO_4.$$

Folgende Gleichung ist nunmehr anzusetzen:

$$0{,}02 MgSO_4 . 7 H_2O + 0{,}012 MgK_2(SO_4)_2 6 H_2O + 0{,}277 H_2O$$
$$= x MgSO_4 . 7 H_2O + y MgK_2(SO_4)_2 6 H_2O$$
$$+ z(1000 H_2O\ 16 K_2SO_4\ 67 MgSO_4),$$

in der x und y positiv und nicht allzu klein ausfallen müssen. will man sicher sein, daß kein Bodenkörper ausgegangen ist. Die Berechnung, an Hand der Beziehungen:

$$0{,}02 + 0{,}012 = x + y + 67 z; \quad 0{,}012 = y + 16 z;$$
$$0{,}02 . 7 + 0{,}012 . 6 + 0{,}277 = 7x + 6y + 1000 z,$$

ergibt:

$$z = 0{,}0005; \quad y = 0{,}004; \ x \text{ negativ},$$

d. h. das Magnesiumsulfat ist ausgegangen. Eine erneute, wohl kontrollierte Bestimmung[2]) ergab (bei 25°):

$$1000 H_2O\ 5{,}3 K_2SO_4\ 58{,}3 MgSO_4.$$

C. Drei Bodenkörper.

Wird ein dritter Körper hinzugefügt, so ist der einfachste Fall der, in welchem die drei keine gegenseitige Wirkung aus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 416. — [2]) Basch, Über die künstliche Darstellung von Polyholit, Inauguraldissertation. Berlin 1901, S. 18.

üben; etwas verwickelter gestalten sich die Verhältnisse, falls dieselbe möglich ist und z. B. den Chloriden des Kaliums und Magnesiums, welche unter Carnallitbildung aufeinander wirken, noch das Natriumchlorid beigefügt wird. Für unseren Zweck ist jedoch notwendig, den noch etwas komplizierteren Fall hinzuzuziehen, in welchem eine neue Säure eingeführt und damit doppelter Umtausch ermöglicht ist. So betrachten wir denn die Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium.

1. Die konstanten Lösungen.

Das Neue in der nunmehr gestellten Aufgabe tritt am besten hervor, falls erst die Daten für die einfachen Salze und binären Kombinationen vorgeführt werden; dabei empfiehlt es sich, aus späteren Gründen, die Zusammensetzung der Lösungen in entsprechenden Mengen auszudrücken, also von jetzt an das Chlorkalium als Doppelmolekül zu nehmen[1]):

Sättigung an	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.			
	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	K_2SO_4
A. Chlorkalium	44	—	—	—
B. Chlormagnesium	—	108	—	—
C. $MgSO_4 . 7H_2O$	—	—	55	—
D. Kaliumsulfat	—	—	—	12
E. Chlorkalium und Carnallit	5,5	72,5	—	—
F. Chlormagnesium und Carnallit	1	105	—	—
G. Chlormagnesium und $MgSO_4 . 6H_2O$	—	104	14	—
H. $MgSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 6H_2O$	—	73	15	—
I. $MgSO_4 . 7H_2O$ und Schönit[2])	—	—	58,5	5,5
K. Kaliumsulfat und Schönit	—	—	22	16
L. Kaliumsulfat und Chlorkalium	42	—	—	1,5

Zu dieser Tabelle sei bemerkt, daß, ebenso wie zwischen Kalium- und Magnesiumchlorid sich das Doppelsalz Carnallit einschiebt, zwischen letzterem und Magnesiumsulfatheptahydrat das

[1]) Löwenherz, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 459; 23, 98. Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissenschaften 1897, S. 1019. — [2]) Basch, siehe Seite 16.

durch die wasserentziehende Wirkung des Magnesiumchlorids entstandene Hexahydrat; zwischen Kalium- und Magnesiumsulfat schließlich schiebt sich das Doppelsalz Schönit $MgK_2(SO_4)_2\ 6\,H_2O$ ein. Diese Daten sind in der Fig. 5 auf S. 20 eingetragen, auf die später eingegangen werden wird.

Schreiten wir nun zur weiteren Aufgabe und fügen wir den dritten Bestandteil hinzu, indem der Lösung der Kaliumsalze z. B. Magnesium zugefügt wird, so handelt es sich wieder um Ermittelung der sogenannten konstanten Lösungen. Die Bedingung, welcher dieselben Genüge leisten müssen, ergibt sich aus der Überlegung, daß, indem die Konstanz bei Sättigung an Kaliumchlorid und -sulfat durch Magnesiumzusatz, sei es als Chlorid oder Sulfat, gestört wird, eine neue Sättigung diese Konstanz wieder herstellt, und also jetzt die Bedingung des Vorhandenseins dreier Bodenkörper besteht. Aus der Phasenregel läßt sich dies Resultat ebenfalls ableiten. Nach derselben ist bei gegebenem Druck und bei bestimmter Temperatur die Zusammensetzung einer Lösung unabhängig von den Mengenverhältnissen, sobald die Zahl der Phasen derjenigen der Bestandteile gleich ist, also bei Wasser und n Bestandteilen, sobald neben der Lösung n Bodenkörper liegen.

Nicht ganz leicht ist es, unter den vorderhand zahlreichen dreifachen Kombinationen die möglichen auszusuchen. Ein empirisches Kristallisationsverfahren führt hier zum Ziel. Man nimmt nämlich eine größere Menge der an Kaliumchlorid und -sulfat gesättigten Lösung und bringt in dieselbe Magnesium, etwa als Sulfat, hinein. Wird diese Lösung bei 25° langsam eingeengt, unter täglicher Entfernung des anfangs sich ausscheidenden Kaliumchlorids und -sulfats, so zeigt sich alsbald Schönit als dritte Ausscheidung, und damit ist die Existenz einer an diesem und den genannten Kaliumsalzen gesättigten konstanten Lösung erwiesen. Am besten wird die so erhaltene Lösung mit den Bodenkörpern bis zur Konstanz bei 25° gerührt und dann analysiert. Weiteres Einengen führt noch zur Kenntnis von den vier anderen konstanten Lösungen, in diesem Falle möglich, und deren Zusammensetzung mit derjenigen der ersten in folgender Tabelle angegeben ist[1]):

[1]) Literatur siehe Fußnote S. 17.

Sättigung an	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.		
	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
M. Chlorkalium, Kaliumsulfat, Schönit	25	21	11
N. Chlorkalium, $MgSO_4 . 7 H_2O$, Schönit . . .	9	55	16
P. Chlorkalium, $MgSO_4 . 7 H_2O$, $MgSO_4 . 6 H_2O$	8	62	15
Q. Chlorkalium, Carnallit, $MgSO_4 . 6 H_2O$ . . .	4,5	70	13,5
R. Chlormagnesium, Carnallit, $MgSO_4 . 6 H_2O$	2	99	12

Es muß bemerkt werden, daß die Zusammensetzung der Lösung willkürlich in Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat ausgedrückt ist. Ohne weiteres wäre es offenbar geeigneter gewesen, dieselbe in der Menge der betreffenden Ionen anzugeben. Nachher wird sich jedoch zeigen, daß die Umrechnung auf Salze eine Vereinfachung bringt, bei der es unwesentlich ist, ob z. B. in Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat oder in Kaliumsulfat und Magnesiumchlorid umgerechnet wird.

2. Graphische Darstellung.

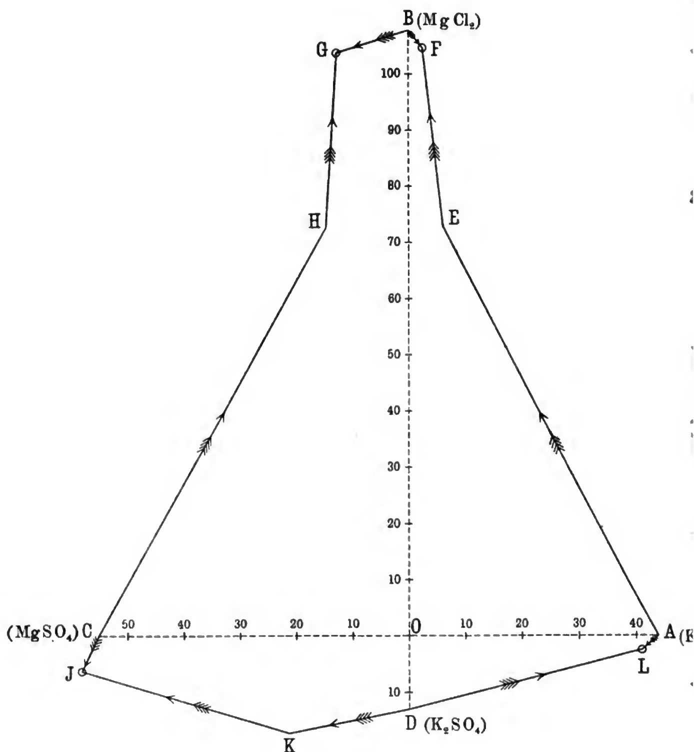
Die graphische Darstellung der Resultate, welche jetzt in drei Zahlen zum Ausdruck kommen, ergibt sich mit Hilfe eines Dreiachsensystems, beansprucht also ein räumliches Modell, dessen horizontale Projektion jedoch, bei allen Vorteilen der Wiedergabe in der Ebene, den vollständigen Einblick in den Kristallisationsgang bietet.

Das räumliche Modell baut sich am leichtesten auf, indem man zunächst die einfachen und binären Sättigungen an rechtwinkligen Achsen in der Ebene aufträgt. Nimmt man als solche vier, OA, OB, OC und OD, an welchen bzw. Chlorkalium, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat abgemessen werden, so gibt die Fig. 5 (a. f. S.) in den vier Quadranten die einfachen und binären Sättigungen.

In diese Figur lassen sich nun entsprechend die ternären Sättigungen eintragen (Fig. 7). Die Lage dieser Punkte ist dann jedoch für die Zusammensetzung nicht eindeutig bestimmend, da z. B. eine Vermehrung der Anzahl gelöster Moleküle mit eben-

soviel Kaliumsulfat und Magnesiumchlorid die Lage eines gegebenen Punktes nicht verändert. Eindeutig wird erst die Darstellung,

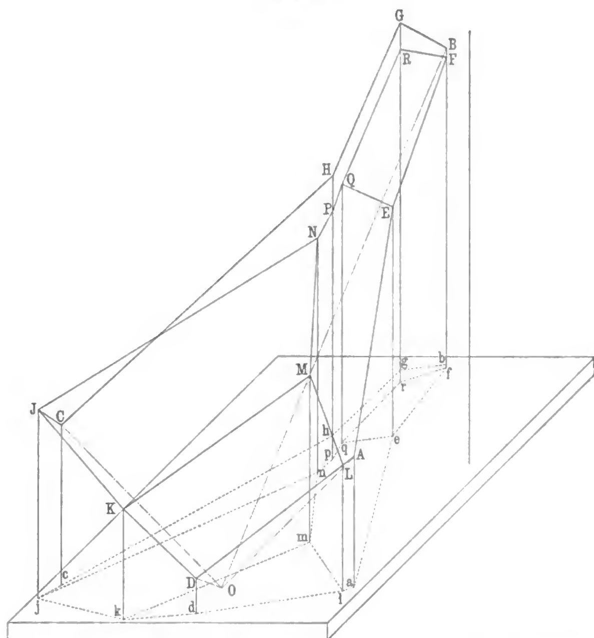
Fig. 5.



falls noch auf eine dritte Achse, senkrecht zur Zeichenebene, eine dritte Zahl abgemessen wird. Als solche empfiehlt sich die Summe der gelösten Moleküle, und so entsteht ein Modell, das, dar-

gestellt mit Hilfe eines Holzbrettes und vertikaler Nadeln, durch Fig. 6 wiedergegeben wird.

Fig. 6.

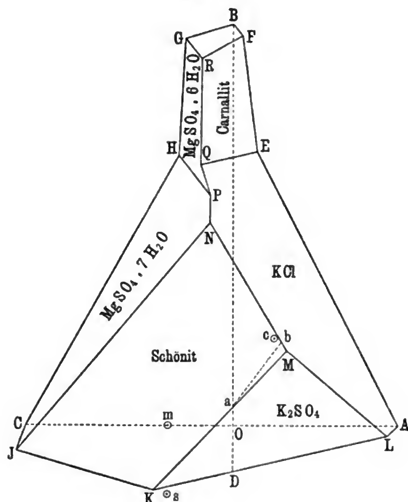


In diesem Modell sind die vier in Betracht kommenden Chloride und Sulfate von Kalium und Magnesium abgemessen an vier Achsen, die im Raum als die Kanten OA, OB, OC und OD eines regelmäßigen Oktaeders gelagert sind, auf welche nachher zurückzugreifen ist. Vorderhand sei die Projektion dieses Modells weiter verwendet, wie sie Fig. 7 (a. f. S.) bringt.

In derselben sind die entsprechenden Punkte durch Linien verbunden (die wiederum willkürlich gerade gezogen sind) und zwar diejenigen, in denen Sättigung an einem selben Salzpaar

besteht: z. B. *L* mit *M*, in welchen beiden Sättigung an Kaliumchlorid und -sulfat vorhanden ist.

Fig. 7.



Diese Linien zerlegen die Figur in Felder, deren jedes der Sättigung an einem bestimmten Salze entspricht, wie:

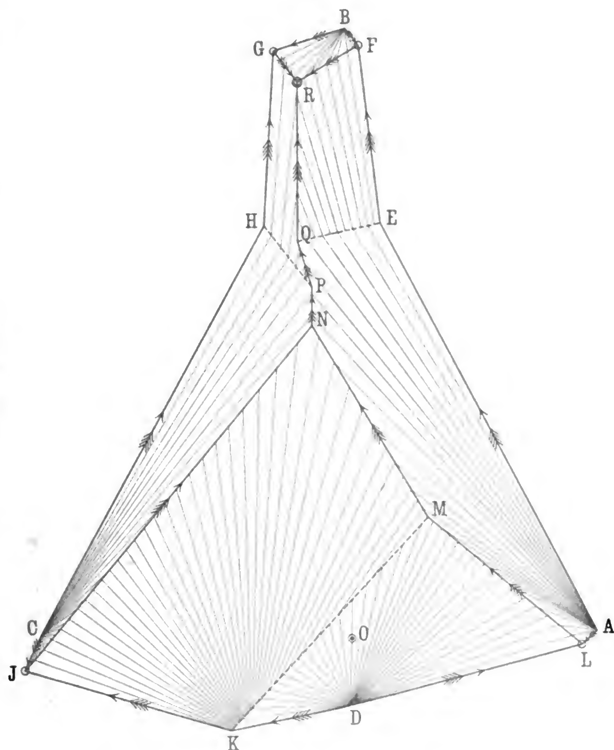
AEQPNML	an Chlorkalium,
EQRF	„ Carnallit,
BFRG	„ Chlormagnesium,
RGHPQ	„ $MgSO_4 . 6 H_2O$,
CJNPH	„ $MgSO_4 . 7 H_2O$,
JKMN	„ Schönit,
DKML	„ Kaliumsulfat.

3. Kristallisationsbahnen und Kristallisationswege.

Der Kristallisationsgang läßt sich nun an Hand des früher erwähnten Prinzips vollständig übersehen und ist in Fig. 8 zum Ausdruck gebracht.

An der Umrandung dieser Figur liegen die Verhältnisse einfach und sind durch die Pfeilrichtungen angegeben, welche sich dem betreffenden Prinzip entsprechend von den bzw. Punkten,

Fig. 8.



welche Sättigung an dem sich ausscheidenden allein darstellen, entfernen. Innerhalb der Umrandung ist die Anwendung in derselben Weise möglich. So entfernt man sich auf der Sättigungs-

fläche für Chlorkalium *ALMNPQE* von dem Punkte *A*, der Sättigung an Chlorkalium allein entspricht, wie es der von *A* ausgehende Linienbüschel ausweist. Streng genommen ist hier die geradlinige Darstellung wiederum eine, allerdings gefahrlose Vereinfachung; die von *A* ausgehenden Linien sind in Wirklichkeit diejenigen, in welchen durch die Oktaederkante *OA* des Modells (Fig. 6) gelegte Ebenen die durch *A*, *L*, *M*, *N*, *P*, *Q* und *E* gehende, wohl gekrümmte Sättigungsfläche für Chlorkalium schneiden. Aus dem Nachherigen wird sich jedoch zeigen, daß sachgemäße Anwendung der geradlinigen Darstellung zu vollkommen einwandsfreien Ergebnissen führt, sowohl qualitativ als quantitativ. Zu bemerken ist nur, daß, während die Büschel auf den Feldern für Chlorkalium, Chlormagnesium, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat von den bzw. Punkten *A*, *B*, *C* und *D* ausgehen, für $MgSO_4 . 6H_2O$, Schönit und Carnallit diese Punkte durch Konstruktion zu ermitteln sind. Sättigung an $MgSO_4 . 6H_2O$ findet sich auf der Linie *GH*; jedoch enthalten die betreffenden Lösungen neben Magnesiumsulfat noch Magnesiumchlorid; Sättigung an $MgSO_4 . 6H_2O$ allein entspricht einer Lösung, die durch geradlinige Konstruktion sich ergibt als Schnittpunkt *m* von *GH* und *CO* in Fig. 7; von diesem Schnittpunkt aus sind die Linien auf *GRQPH* in Fig. 8 gezogen. So liegt auch für Schönit der Ausgangspunkt in der Verlängerung der Linie *JK*, in *s* (Fig. 7) dort, wo die Zusammensetzung der Lösung Kalium- und Magnesiumsulfat in gleichen molekularen Mengen entspricht, also auf der Linie, welche den Winkel *COD* halbiert. Für Carnallit hat man *FE* zu verlängern, bis in *c* (Fig. 7) die dadurch angegebene Zusammensetzung äquimolekularen Mengen Kalium- und Magnesiumchlorid entspricht, wobei zu beachten ist, daß in der Figur die Einheit für Chlorkalium das Doppelmolekül ist.

Bevor die in Fig. 8 enthaltenen Ergebnisse angewendet werden, sei der Inhalt derselben noch etwas näher betrachtet und einfacher gestaltet. Dazu ist auf die Existenz sogenannter Kristallisationsbahnen hinzuweisen, d. h. Grenzlinien (zweier Sättigungsflächen), welche beim Einengen (unter Fortnahme der Ausscheidungsprodukte) befolgt werden. Es sind dies diejenigen Grenzlinien, auf

welche die beiderseitigen Linienbüschel oder **Kristallisationswege** zustoßen, was schon andeutet, daß unter gleichzeitiger Ausscheidung der zwei Nachbarsalze eine Entfernung von der Linie ausgeschlossen ist. Vier derartige Kristallisationsbahnen liegen vor: *FR*, *GR*, *JNPQR* und *LMNPQR*; sie gehen von den Kristallisationsendpunkten am Rande *F*, *G*, *J* und *L* aus, und stoßen im gemeinsamen Kristallisationsendpunkt *R* zusammen; dort trocknen mit anderen Worten schließlich sämtliche Lösungen ein unter Ausscheidung von Carnallit, Magnesiumchlorid und Hexahydrat. Anders ist es auf den Linien *EQ*, *HP* und *KM*. Wie sich schon in den Randpunkten *E*, *H* und *K* zeigt, geht die Kristallisation (bei Fortnahme der ausgeschiedenen Mengen) über diese Grenzlinien hinweg. Praktisch zeigt sich die Existenz dieser Kristallisationsbahnen dadurch, daß man beim Einengen der verschiedensten Lösungen bei 25° alsbald auf eine derartige Bahn stößt und dann darauf bleibt.

Fig. 9.

Werden die Grenzlinien willkürlich gezogen unter rechtwinkliger Schneidung, mit Beibehaltung der gegenseitigen Begrenzung, so gibt die Fig. 9 ein ziemlich einfaches Bild der beschriebenen Verhältnisse.

D. Prüfung der Ergebnisse.

Der so gewonnene Einblick in die Kristallisationsverhältnisse ist in den verschiedensten Richtungen qualitativ und quantitativ geprüft[1]). Als Beispiel sei eine Lösung gewählt, die aus äqui-

[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1897, S. 1019.

molekularen Mengen Kaliumsulfat und Magnesiumchlorid dargestellt wurde.

1. Qualitativer Kristallisationsgang.

Zunächst ist dann an Hand der Fig. 8 ein Einblick zu gewinnen in die Natur der successiven Ausscheidungen. Im Modell, von welchem diese Figur eine Projektion bildet, entfernt man sich bei Einengung, so lange noch keine Ausscheidung erfolgt, geradlinig von *O* in einer Richtung, welche durch die Zusammensetzung der Lösung gegeben ist[1]), im gegebenen Falle also vertikal. Diese Linie stößt demnach in der Projektion in Fig. 7 bei *O* an die Sättigungsfläche und erreicht das Kaliumsulfatfeld *DLMK*, d. h. die erste zu erwartende Ausscheidung ist Kaliumsulfat, wie sich auch zeigte. Auf dem Felde bewegt man sich dann (dem dort in Fig. 8 angegebenen Linienbüschel entsprechend) in einer Richtung, die sich von *D* entfernt und erreicht die Grenze *KM* irgendwo in *a* (Fig. 7); Schönitausscheidung fängt an, wie sich auch zeigte. Wird nunmehr das Kaliumsulfat fortgenommen, so überschreitet man die Grenze *KM*, entfernt sich von *s* und erreicht die Kristallisationsbahn in *b* auf *MN*, was anfangende Chlorkaliumausscheidung bedeutet, die sich auch zeigte. Nunmehr bleibt man auf der Bahn und successive entstehen Magnesiumsulfat mit 7 und mit 6 Mol. Kristallwasser, Carnallit, schließlich Chlormagnesium, wie auch der Versuch in jeder Hinsicht bestätigte.

2. Quantitativer Kristallisationsgang.

Auch die Mengen der successiven Ausscheidungen lassen sich berechnen, sobald eine sogenannte konstante Lösung (von bekannter Zusammensetzung) erreicht wird. Der quantitative Versuch ist deshalb mit einem Grammolekül K_2SO_4 (174,3 g) und Magnesiumchlorid ($MgCl_2 . 6 H_2O = 203{,}4$ g) derart durchgeführt, daß die anfangs ausgeschiedene Kaliumsulfatmenge nicht entfernt wurde, und so, nach Ausscheidung von Schönit und Aufzehrung von etwas

[1]) Im Modell wird zu diesem Zweck eine verstellbare (rechts in Fig. 6 abgebildete) Nadel benutzt und dessen Spitze durch einen Draht mit *O* verbunden.

Kaliumsulfat, die eben anfangende Kaliumchloridausscheidung in *M* sich zeigte. Kaliumsulfat und Schönit wurden dann aufgehoben und der Menge nach durch Analyse bestimmt; es ergaben sich:

$$25\,g\ K_2SO_4 \text{ und } 120\,g\ K_2Mg(SO_4)_2\,6\,H_2O.$$

Die Berechnung verlangt, da in *M* die Lösung die Zusammensetzung $1000\,H_2O\ 25\,K_2Cl_2\ 11\,MgSO_4\ 21\,MgCl_2$ hat:



$$K_2SO_4 + MgCl_2 + x\,H_2O = y\,K_2SO_4 + z\,K_2Mg(SO_4)_2\,6\,H_2O + w\,M$$

für Cl_2 $1 = 46\,w$ oder $w = {}^1/_{46}$,

„ Mg $1 = z + 32\,w$, also $z = {}^7/_{23}$,

„ K_2 $1 = y + z + 25\,w$, also $y = {}^7/_{46}$;

demnach berechnet:

$$K_2SO_4\ 174{,}3\,y = 174{,}3\,{}^7/_{46} = 26{,}5\,g\ (25\,g \text{ gef.}),$$

$$K_2Mg(SO_4)_2\,6\,H_2O\ 402{,}8\,z = 402{,}8\,{}^7/_{23} = 122{,}6\,g\ (120\,g \text{ gef.}).$$

Entsprechend wurden bei anfangender Ausscheidung von Magnesiumsulfat in *N* berechnet 61,9 g Kaliumchlorid und 18,8 g Schönit, gegen 58 und 20 g gefunden, und auch bei anfangender Carnallitausscheidung bestätigte sich das Rechenresultat.

Zu bemerken ist, daß bei der Schwierigkeit der quantitativen Abtrennung einer Kristallisation, die aus der Löslichkeit berechnete Menge das größere Zutrauen verdient.

II. Einfluss der Zeit.

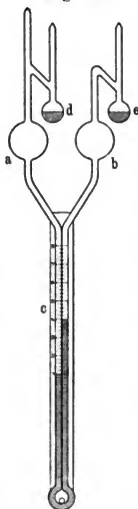
Beim weiteren Verfolgen der betreffenden Versuche, unter Hinzuziehung des Chlornatriums, zeigte sich allmählich, welche unerwartet große Rolle die Zeit bei denselben spielt, indem erst sehr langsam Übersättigungen aufgehoben wurden unter Auftreten von Körpern, deren Bildung vorher höheren Temperaturen zugeschrieben war. Dieselben würden auch schließlich wohl bei den obigen Versuchen, allerdings mitunter erst nach Monaten, aufgetreten sein, wurden jedoch in ganz anderer Weise auf-

gefunden, und dann dem Zwecke der Arbeit entsprechend erst nach Berücksichtigung des Chlornatriums eingeschaltet; es sind Kieserit $MgSO_4 . H_2O$, Leonit $MgK_2(SO_4)_2\ 4\,H_2O$ und Kainit $MgSO_4 . KCl . 3\,H_2O$. Da das Auftreten dieser Körper wesentlich durch Bestimmung von Maximaltensionen an Kristallwasser und Lösungen erkannt wurde, sei die bei dieser Messung befolgte Methode zunächst beschrieben.

A. Das Differentialtensimeter.

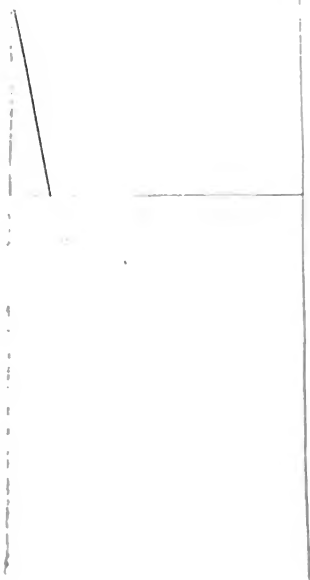
Angewendet wurde die etwas vereinfachte Form des Bremer-Froweinschen Differentialtensimeters[1]), welche Fig. 10 zeigt. Dasselbe eignet sich ebensowohl zur Bestimmung von kleinen Tensionsdifferenzen als zur absoluten Feststellung von Tensionen; im letzteren Falle wird die eine Tensimeterkugel *d* mit Phosphorpentoxyd beschickt. Die andere *e* wird zur Bestimmung einer Kristallwassertension mit etwa 3 g der Mischung zu gleichen Teilen von Hydrat und Anhydrit angefüllt. Stellt die Tension sich langsam ein, so ist neben Vergrößerung der Oberfläche durch Verpulvern ein wiederholtes langsames Erwärmen und Abkühlen der Mischung im zugeschmolzenen Gefäß ein sehr wirksames Mittel; auch Anfeuchten mit einer geeigneten wässerigen Flüssigkeit, deren Tension sich auf diejenige des Kristallwassers einstellen kann, ist bisweilen vorteilhaft. Bei Tensionsbestimmung an gesättigten Lösungen wird dieselbe zu etwa 0,5 ccm in die Tensionskugel gegeben und darüber 3 g der Salzmischung geschüttet.

Fig. 10.



Nachdem auch in *c* die Füllflüssigkeit (Quecksilber oder Paraffinöl) eingebracht ist, wird das Tensimeter oben an zwei Stellen zugeschmolzen und an der dritten in horizontaler Lage an der Luftpumpe an-

[1]) Mit Goldschmidt, Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 51.



geschmolzen, wobei wesentlich ist, daß die Kugel mit größter Tension nicht der Pumpe am nächsten ist, damit der ausgesaugte Wasserdampf die Luft aus dem ganzen Apparat fortspült. Die Meßflüssigkeit hat sich bei dieser Evakuierung in *a* und *b* gesammelt.

Eine Luftkorrektur[1]) wird schließlich, nach Abschmelzen, noch angebracht, falls es sich um sehr kleine Tensionen bei Paraffinfüllung handelt. Die Tensimeterkugeln werden dazu in Kohlensäure und Äther abgekühlt, wodurch sich der Wasserdampf kondensiert; falls sich dann noch eine Druckdifferenz zeigt, rührt dieselbe von Luft her, welche sich nunmehr bei horizontaler Stellung des Tensimeters auf beiden Seiten gleich verteilt; der Überdruck läßt sich so auf eine Kleinigkeit reduzieren, die dann noch als Korrektur berücksichtigt werden kann; eine möglichst vollständige Evakuierung ist dennoch erwünscht, weil dann die Tension sich viel schneller einstellt.

1. Tensionsänderung beim Auskristallisieren.

Die Tensionsmessungen wurden ursprünglich vorgenommen zur Kontrolle der Sättigungsergebnisse und haben dieselben auch in mancher Hinsicht geklärt. Im obigen wurde jedoch nur das Endresultat der so kontrollierten Bestimmungen gegeben, um möglichst knapp das Wesentliche vorzuführen.

Das leitende Prinzip war, daß beim Einengen die Tension abnehmen muß. Der Kristallisationsgang muß sich also in der Tensionsabnahme spiegeln, und dazu muß auch die Entfernung der successiv erreichten Lösungen sich in der Größe der Tensionsabnahme wiederfinden.

Durch ein Zahlenbeispiel[2]) seien diese Beziehungen belegt, um dann zur Anwendung zu schreiten. Die Daten beziehen sich auf das Sättigungsdiagramm der Fig. 9, welches in der unteren Hälfte der Fig. 11, Taf. I wiedergegeben ist.

In der oberen Hälfte sind dann die Tensionen angegeben, wie die nachfolgende Tabelle sie enthält:

---

[1]) Andreae, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 244. — [2]) Mit Donnan, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1897, S. 1146.

	Salzmoleküle auf 1000 H_2O				Druck (mm Hg)
	K_2Cl_2	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	
1. Sättigung an einem Salze.					
A. ClK	44				19,2
B. SO_4K_2	—	12			22,2
C. $MgSO_4 . 7H_2O$	—	—	55		20,9
D. $MgCl_2 . 6H_2O$	—	—	—	108	7,7
2. Sättigung an zwei Salzen.					
E. ClK, K_2SO_4	42	1,5	—	—	19
F. K_2SO_4, Schönit	—	16	22	—	21,6
G. Schönit, $MgSO_4 . 7H_2O$ . . .	—	5,5	58,5	—	20,4
H. $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$	—	—	15	73	12
J. $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$	—	—	14	104	7,5
K. $MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit . . .	1	—	—	105	7,6
L. Carnallit, ClK	5,5	—	—	72,5	12,7
3. Sättigung an drei Salzen.					
M. ClK, SO_4K_2, Schönit	25	—	11	21	18
N. ClK, Schönit, $MgSO_4 . 7H_2O$.	9	—	16	55	13,7
P. ClK, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$.	8	—	15	62	12
Q. ClK, $MgSO_4 . 6H_2O$, Carnallit .	4,5	—	13,5	70	11,9
R. $MgSO_4 . 6H_2O$, Carnallit, $MgCl_2 . 6H_2O$	2	—	12	99	7,3

Wie die Fig. 11 in der oberen Hälfte zeigt, entspricht die Tensionsabnahme dem Kristallisationsgang. Die vier Endpunkte am Rande sind als Tensionsminima kennbar (E_2, G_2, J_2, K_2). Von dort aus gehen die vier Kristallisationsbahnen abwärts und fallen im tiefstliegenden gemeinschaftlichen Endpunkte R_2 zusammen, wo die überhaupt kleinste Tension besteht.

2. Tensimetrische Andeutung von Bestimmungsfehlern und durch Verzögerung ausgebliebenen Körpern.

Diese Tensionsbestimmungen gaben im damaligen Stadium der Untersuchung wertvolle Andeutungen, zumal über die Zusammensetzung der inkongruenten Lösungen (S. 15), und sind wohl, bei der leichten Handhabung der Tensimeter, zur vorausgehenden Orientierung empfehlenswert. So zeigten z. B. nach der ursprüng-

lichen Bestimmung die an Carnallit und bzw. Magnesiumchlorid oder Kaliumchlorid gesättigten Lösungen K und L fast dieselbe Zusammensetzung:


K. $1000\,H_2O$ $1\,K_2Cl_2$ $105\,MgCl_2$,


L. $1000\,H_2O$ $1\,K_2Cl_2$ $99\,MgCl_2$,

während die Tensionen von 7,6 zu 12,7 differieren. Weitere Verfolgung des Gegenstandes zeigte dann, daß bei der Sättigungsbestimmung in L sich das zugegebene Chlorkalium mit Carnallit überzogen hatte und so nicht in Lösung ging. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle wurde dann das in der Tabelle auf S. 30 enthaltene Resultat erzielt.

Besonders aber um die Rolle der Zeit zu verfolgen sind derartige Tensionsbestimmungen fast unentbehrlich, da das Tensimeter ausweisen kann, welche Formen auftreten müssen, auch falls mehrwöchentliche Versuche dieselben nicht zum Vorschein brachten.

Das diesbezügliche Prinzip geht aus der Tatsache hervor, daß die Neubildungen, welche mitunter ausbleiben, sämtlich Entwässerungsprodukte von schon vorliegenden Salzen oder Salzkombinationen sind. Dieselben bilden sich aber offenbar schließlich in einer Lösung, deren Tension kleiner ist als diejenige des Kristallwassers im wasserreicheren Komplex. Hier kann also das Differentialtensimeter entscheidend eingreifen, und zeigte z. B., daß die Tension des Kristallwassers in Magnesiumsulfathexahydrat bei 25° größer ist als die Tension der an diesem, Carnallit und Magnesiumchlorid gesättigten Lösung. In Berührung mit derselben muß also schließlich das Hexahydrat weiter entwässert werden, was sich dann auch zeigte und zu der notwendigen Berücksichtigung des Kieserits führte [1]).

In gleicher Weise zeigte sich, daß Lösungen, welche bei 25° an Schönit gesättigt sind, zum Teil übersättigt sind an dem zwei Wassermoleküle weniger enthaltenden Leonit $MgK_2(SO_4)_2\,4\,H_2O$;

---

[1]) Mit Meyerhoffer u. Smith, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1901, S. 1034.

dieser Körper mußte also auch in die sich auf 25° beziehende Untersuchung aufgenommen werden[1]).

Schließlich tauchte auch bei 25° der Kainit auf, $MgSO_4 . KCl . 3 H_2O$, indem die an Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid gesättigten Lösungen sich an Kainit übersättigt zeigten[2]).

3. Gesetzmäßigkeit in der Verzögerungserscheinung.

Die so enthüllte Verzögerung spielt in der Untersuchung eine recht unerfreuliche Rolle. Einmal macht sie Versuche, die ohne die schließlich auftretenden Körper ausgeführt wurden, wertlos. Dann ist in Folge derselben der direkt beobachtete Kristallisationsgang trügerisch, denn die betreffenden Körper scheiden sich beim Laboratoriumsversuch zu langsam bzw. gar nicht aus. So fehlten sie auch in den direkten Einengungsversuchen, welche Usiglio anstellte (S. 8), und ohne das neue, auf Löslichkeitsbestimmung gegründete Kristallisationsprinzip wäre dem gestellten Problem kaum beizukommen. Sogar noch bei der Löslichkeitsbestimmung zeigen derartige Körper ihre hartnäckige Natur, indem sie ebenso langsam in Lösung gehen wie sie sich ausscheiden. Sehr wertvoll war es also, ungefähr zu wissen, in welchen Fällen man auf diese Erscheinung gefaßt sein muß, und dabei stellte sich heraus[3]), daß das Magnesium mehr Schwierigkeit bietet als Kalium und Natrium, die Sulfate mehr als die Chloride, während das Kristallwasser ungefähr eine Rolle spielt wie die Kombination Magnesium und Chlor oder Schwefelsäure und Natrium.

Werden die Verbindungen, um die es sich handelt, hiernach angeordnet, so entsteht folgendes:

1. Typus MS: ClK, ClNa. Keine nennenswerte Verzögerung, leicht aufzuhebende Übersättigung, schnelle Absättigung.

2. Typus $\overset{II}{M}(S)_2$ oder $(M)_2\overset{II}{S}$: $MgCl_2 . 6 H_2O$, K_2SO_4, $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, Na_2SO_4. Hier treten bekanntlich (zumal bei

[1]) Mit Williams, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1898, S. 808. — [2]) Ebendas. 1900, S. 1018, mit von Euler-Chelpin; 1901, S. 420, mit Meyerhoffer. — [3]) van 't Hoff, Archives Neerlandaises 1901, Sur la formation de l'anhydrite naturelle.

$Na_2SO_4 . 10 H_2O$) die klassischen Übersättigungserscheinungen auf, die jedoch durch Einbringen einer geeigneten Salzpartikel leicht aufgehoben werden.

3. Typus $\overset{''}{M}\overset{''}{S}$. Hier treten erst die hartnäckigen Verzögerungen ein. In den betreffenden Untersuchungen spielten nur Körper, die zwischen Typus 2 und 3 liegen, eine Rolle, und die folgenderweise angeordnet seien: $SO_4Mg . 7 H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2 . 6 H_2O$, $SO_4Mg . 6 H_2O$, $(SO_4)_2MgK_2 . 4 H_2O$, $(SO_4)_2MgNa_2 . 4 H_2O$, $SO_4Mg . KCl . 3 H_2O$ und $SO_4Mg . H_2O$. Die Verzögerung, welche die Anwesenheit des Salzes vom dritten Typus, des Magnesiumsulfats, veranlaßt, wird zum Teil aufgewogen durch Anwesenheit von Kristallwasser und Kalium- oder Natriumsalzen. So verhält sich das Magnesiumsulfatheptahydrat ungefähr wie ein Salz des zweiten Typus, dessen Übersättigung leicht aufgehoben wird. Mit Kainit, $SO_4Mg . KCl . 3 H_2O$, Leonit $(SO_4)_2MgK_2 . 4 H_2O$, und Kieserit, $SO_4Mg . H_2O$, sind die Verzögerungen jedoch derart, daß die Körper beim einfachen Kristallisieren (bei 25°) nicht entstanden.

Besonders beim Kieserit, das auch an letzter Stelle angeführt wurde, macht sich diese Verzögerung bemerkbar, und es schalten sich bei deren Nichtberücksichtigung eine Reihe von Hydraten zwischen diesem und Magnesiumsulfathexahydrat ein: ein Pentahydrat, Tetrahydrat usw. [1]), bis sich schließlich zeigt, daß alle diese Zwischenkörper, die sich als wohlausgebildete Kristalle beliebig lange, wie es scheint, aufbewahren lassen, dennoch nicht stabil sind und, unter geeigneten Bedingungen, in Hexahydrat und Kieserit zerfallen [2]).

B. Mitberücksichtigung von Chlornatrium.

Die Mitberücksichtigung des Chlornatriums bringt ohne weiteres eine nicht unwesentliche Komplikation mit sich, die nur durch eine Überlegung derart zu heben ist, daß die Verfolgung des Problems ohne erhebliche Schwierigkeit und Einschränkung durchgeführt werden kann. Glücklicherweise ist diese Vereinfachung

[1]) Mit Estreicher-Rozbierski, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1898, S. 487; ebendas. mit Dawson 1899, S. 340. — [2]) Ebendas. mit Meyerhoffer u. Smith 1901, S. 1034.

durch die Naturvorkommnisse selbst gegeben, da nämlich, entsprechend dem Entstehen aus Meereswasser und dem Vorwalten des Chlornatriums in dieser Lösung, die natürlichen Salzbildungen sich durchweg in Anwesenheit eines Überschusses von Chlornatrium abgespielt haben und letzteres auch durchweg als begleitendes Salzmineral auftritt. Dies beschränkt die Aufgabe und vereinfacht das Problem unter Mitberücksichtigung des Chlornatriums derart, daß bei geeigneter Wahl der graphischen Darstellung die Durchsichtigkeit nichts verliert.

1. Die konstanten Lösungen.

Die konstanten Lösungen erhalten jetzt alle einen Bodenkörper mehr als früher. Da derselbe immer Chlornatrium ist, wird dessen nicht mehr durchweg Erwähnung getan werden. Die eintretende Komplikation beschränkt sich somit auf die vermehrte Zahl der zu berücksichtigenden Körper.

Einerseits sind, wie oben erwähnt, drei Körper, Kieserit, Leonit und Kainit, mit zu berücksichtigen, anderseits treten zwei neue Natriumverbindungen hinzu, Natriumsulfat und Astrakanit. Ein drittes angebliches Chlorosulfat des Natriums, Sulfohalit, konnte als solches gestrichen werden und stellte sich als eine Fluorverbindung heraus, die also nicht in den Rahmen unserer Untersuchung fällt[1]).

Bezüglich des Natriumsulfats kommt als vereinfachendes Moment hinzu, daß dies bei 25° und Anwesenheit von Chlornatrium nur anhydrisch, als Thenardit, auftritt[1]). Dann aber wird Kaliumsulfat, bei Anwesenheit von Chlornatrium, als Glaserit (Arkanit, Aphtalose) ausgeschieden, eine isomorphe Mischung, die jedoch bei Anwesenheit von Chlornatrium im Überschuß eine praktisch konstante Zusammensetzung hat: $K_4Na_2(SO_4)_3$ [2]).

Die zweite Natriumverbindung, Astrakanit (Blödit, Simonyit[3]), $MgNa_2(SO_4)_2 . 4 H_2O$, spielt ebenfalls eine Rolle, zumal durch ihre Eigenschaft, vom Leonit isomorph aufgenommen zu werden und selbst etwas Kalium aufnehmen zu können, welche Eigen-

[1]) Mit Saunders, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1898, S. 387; Penfield, Amer. Journ. of Science, June 1900. — [2]) Ebendas. mit Barschall 1903, S. 359. — [3]) Jaeger, Tschermaks Mitteil. 1903, S. 103.

schaft zur Einführung einer neuen Bezeichnung, Natronkalisimonyit, veranlaßt hat. Eine diesbezügliche Untersuchung [1]) zeigte, daß die Fähigkeit des Astrakanits zur Aufnahme von Kalium sich auf etwa 1 Proz. Kaliumsulfat beschränkt, welcher Betrag bei Anwesenheit von Chlornatrium nicht einmal erreicht wird und also außer Betracht bleiben kann. Dagegen nimmt Leonit eine nicht unwesentliche Menge Natrium auf, welche bei Anwesenheit von Chlornatrium nicht merklich variiert und durch die Formel $Mg(1{,}5\,K\;0{,}5\,Na)(SO_4)_2\;4\,H_2O$ zum Ausdruck kommt.

Nach dieser Vorbemerkung sei die Zusammensetzung der konstanten Lösungen tabellarisch mitgeteilt [2]).

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O.	55,5	—	—	—	—
A. $MgCl_2 . 6\,H_2O$	1	—	106	—	—
B. KCl	44,5	19,5	—	—	—
C. Na_2SO_4	51	—	—	—	12,5
D. $MgCl_2 . 6\,H_2O$, Carnallit . . .	1	0,5	105	—	—
E. KCl, Carnallit	2	5,5	70,5	—	—
F. KCl, Glaserit	44	20	—	—	4,5
G. Na_2SO_4, Glaserit	44	10,5	—	—	14,5
H. Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	16,5	3
I. $MgSO_4 . 7\,H_2O$, Astrakanit . .	26	—	7	34	—
J. $MgSO_4 . 7\,H_2O$, $MgSO_4 . 6\,H_2O$	4	—	67,5	12	—
K. $MgSO_4 . 6\,H_2O$, Kieserit . . .	2,5	—	79	9,5	—
L. Kieserit, $MgCl_2 . 6\,H_2O$	1	—	101	5	—
M. KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21,5	14	—
N. KCl, Schönit, Leonit	19,5	14,5	25,5	14,5	—
P. KCl, Leonit, Kainit	9,5	9,5	47	14,5	—
Q. KCl, Kainit, Carnallit	2,5	6	68	5	—
R. Carnallit, Kainit, Kieserit . .	1	1	85,5	8	—
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit .	42	8	—	16	6
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit .	27,5	10,5	16,5	18,5	—
U. Leonit, Astrakanit, Schönit . .	22	10,5	23	19	—
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 . 7\,H_2O$	10,5	7,5	42	19	—

[1]) Mit Barschall, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 359. — [2]) Ebendas. mit Meyerhoffer 1898, u. Wilson 1900, S. 1142; mit Meyerhoffer u. Smith 1901, S. 590, 814; 1901, S. 420, S. 1034; und Barschall 1903, S. 359.

Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 . 7 H_2O$	9	7,5	45	19,5	—
X. $MgSO_4 . 6 H_2O$, Kainit, $MgSO_4 . 7 H_2O$	3,5	4	65,5	13	—
Y. $MgSO_4 . 6 H_2O$, Kainit, Kieserit	1,5	2	77	10	—
Z. Carnallit, $MgCl_2 . 6 H_2O$, Kieserit	1	0,5	100	5	—

In dieser Tabelle ist für Sättigung an Magnesiumchlorid (A, D, L, Z) immer derselbe Natriumchloridwert genommen, welcher sich für D und L, sowie im Mittel, auf 1 Na_2Cl_2 ergab und dementsprechend auch in A und Z (sowie in R) angenommen ist. Dann ist für diese Lösungen die Molekülsumme als konstant betrachtet; sie war beim Magnesiumchlorid allein und in Z 108; dementsprechend ist für das Magnesiumchlorid in A, D und L 106, 105 und 101 eingetragen, was vom direkten Befund unwesentlich differiert.

2. Die graphische Darstellung.

Diese Daten lassen sich ganz in der früheren Weise durch ein Modell wiedergeben, dessen Projektion die Fig. 12, Taf. I zeigt:

Die Grundlage ist insofern verschieden, als das Chlornatrium im Modell nicht berücksichtigt wird, wodurch das Natriumsulfat sich, entsprechend der Gleichung:



$$Na_2SO_4 = Na_2Cl_2 + SO_4Mg - MgCl_2$$

an der Molekülsumme nicht beteiligt und an einer Achse *OC* abzumessen ist, die den Gegenwinkel von *DOB* halbiert. Die Felder beziehen sich auf die nachfolgenden Körper:

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. *ALZD*	$MgCl_2 . 6 H_2O$	Bischofit
2. *BFMNPQE* .	KCl	Sylvin
3. *CGSH*.	Na_2SO_4	Thenardit
4. *DZRQE*. . . .	$MgCl_3K . 6 H_2O$	Carnallit
5. *FMTSG*. . . .	$K_4Na_2(SO_4)_3$	Glaserit
6. *SHIVUT* . . .	$Na_2Mg(SO_4)_2 . 4 H_2O$	Astrakanit
7. *JXWVI*. . . .	$MgSO_4 . 7 H_2O$	Reichardtit
8. *JXYK*.	$MgSO_4 . 6 H_2O$	Nicht gefunden
9. *KYRZL*. . . .	$MgSO_4 . H_2O$	Kieserit
10. *TUNM*.	$MgK_2(SO_4)_2 . 6 H_2O$	Schönit
11. *NUVWP* . . .	$Mg(1{,}5\,K\ 0{,}5\,Na)\ (SO_4)_2 . 4 H_2O$	Leonit
12. *PWXYRQ* . .	$MgSO_4 . KCl . 3 H_2O$	Kainit

3. Die Paragenese.

Die in Fig. 12 (Tafel I) gegebene Darstellung enthält in erster Linie sämtliche Anweisungen über die Möglichkeit des Nebeneinandervorkommens, der sogenannten Paragenese, von den in Betracht kommenden Salzmineralien bei 25°.

Einerseits weist dieselbe ohne weiteres darauf hin, daß sämtliche 12 Mineralien neben Steinsalz vorkommen können. Dann aber sind auch die 24 möglichen Kombinationen unter sich durch Grenzlinien angegeben und kommen in der rechtwinkligen Fig. 13 noch deutlicher zum Ausdruck.

Fig. 13.

A

Bischofit
$MgCl_2 . 6 H_2O$

L D

Z

Kieserit
$MgSO_4 . H_2O$

Carnallit
$MgCl_3K . 6 H_2O$

K E

Y R Q

$MgSO_4 . 6 H_2O$

J

Kainit
$SO_4Mg . KCl . 3 H_2O$

X

Reichardtit
$MgSO_4 . 7 H_2O$

W P

Leonit
$(SO_4)_2MgK_2 . 4 H_2O$

Sylvin
KCl

I V

U N

Schönit
$(SO_4)_2MgK_2 . 6 H_2O$

Astrakanit
$(SO_4)_2MgNa_2 . 4 H_2O$

T M

S

H

Glaserit
$SO_4(K, Na)_2$

Thenardit
SO_4Na_2

C G F B

So ist z. B. die Kombination Astrakanit, Kainit bei 25° ausgeschlossen, und das zeigte auch der direkte Versuch, indem die

betreffende Mischung in Berührung mit der Lösung, welche halbwegs *V* und *W* liegt, sich bei 25° allmählich in eine Mischung von Magnesiumsulfat und Leonit verwandelte, was sich bei mikroskopischer Beobachtung zeigte, jedoch auch makroskopisch durch die unter Abhärtung erfolgende Wasseraufnahme, falls geeignete Mengen fester Körper und Flüssigkeit genommen wurden [1]).

4. Der Kristallisationsgang.

Dasselbe Prinzip, das in den einfachsten Fällen den Kristallisationsgang festzustellen erlaubte, ist nunmehr auch auf die jetzt gesammelten Ergebnisse anwendbar, und das Resultat dieser Anwendung bringt Fig. 14 (Tafel I).

Die darin enthaltenen Andeutungen über die Vorgänge am Rande des Sättigungsfeldes sind sogar einfacher als früher, ohne Chlornatrium. Nur drei konstante Lösungen gibt es, die neben Chlornatrium einen einzigen Bodenkörper enthalten (in *A*, *B* und *C*) mit bzw. Sättigung an Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat. Das früher als viertes auftretende Magnesiumsulfat fehlt jetzt in dieser Gruppe, weil eine nur dieses und Chlornatrium enthaltende Lösung, die an beiden gesättigt ist, nicht existiert bzw. übersättigt ist an Astrakanit. Von diesen drei Punkten gehen also die Pfeilrichtungen aus und stoßen in drei Endpunkten *D*, *F* und *L* an. Davon entsprechen *D* und *L* den früheren, bei gleichzeitiger Sättigung an Chlormagnesium und Carnallit oder Magnesiumsulfat; der dritte *F* entspricht dem früheren mit Chlorkalium und Kaliumsulfat, welch letzteres jetzt durch Glaserit ersetzt ist; der vierte Endpunkt ist weggefallen.

Ebenso hat sich die Anzahl der Kristallisationsbahnen von vier auf drei vermindert, welche von den drei Punkten *L*, *D* und *F* ausgehen und im gemeinsamen Endpunkte *Z* zusammentreffen, in welchem, wie früher, sämtliche Lösungen unter Abscheidung von Magnesiumchlorid und -sulfat, Carnallit und jetzt auch Chlornatrium eintrocknen. Wie früher sind auch zwei von diesen

---

[1]) Mit Denison, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 669.

Kristallisationsbahnen sehr kurz, nämlich *LZ* und *DZ*. Die dritte Kristallisationsbahn verdient eine nähere Erörterung. Dieselbe führt von *F* bis *Z*, wird jedoch durch das Kainitfeld bei *PW* unterbrochen, d. h., daß, in *P* angelangt, bei weiterer Einengung die Feldgrenze verlassen wird.

Der weitere Einblick wird dann gewonnen durch die in den Feldern gezeichneten Kristallisationswege. Dieselben gehen wieder büschelförmig aus von denjenigen Punkten, welche Sättigung an dem auskristallisierenden Körper (und Chlornatrium) allein entsprechen und jetzt in den meisten Fällen durch Konstruktion gefunden werden müssen. Für Kainit z. B. liegt dieser Punkt zunächst entsprechend der Zusammensetzung $MgSO_4 . KCl . 3\,H_2O$ auf der Verlängerung von *BO* nach links; dann liegen auf *QR* und *PW* Lösungen, welche durch Interpolation zu finden sind, und deren Fixa sich aus Kainit und Magnesiumchlorid zusammensetzen; die entsprechenden Punkte sind durch eine Linie zu verbinden und deren Schnittpunkt mit der Verlängerung von *BO* zu ermitteln. Derselbe ist in Fig. 12 (Tafel I) mit *k* bezeichnet; so bezieht sich dort:

k auf	Kainit	*m*1 auf	$MgSO_4 . H_2O$ (Kieserit)
*m*7 „	$MgSO_4 . 7\,H_2O$	*c* „	Carnallit
*m*6 „	$MgSO_4 . 6\,H_2O$	*l* „	Leonit

s auf Schönit
g „ Glaserit
a „ Astrakanit.

Wendet man auch hier das Ergebnis auf eine Lösung an, die z. B. Kaliumsulfat und Magnesiumchlorid in molekularem Verhältnis enthält, jetzt aber bei Überschuß von Chlornatrium, so ist der Anfang wieder in *O*, d. h. es scheidet sich Glaserit aus; dann gelangt man den angegebenen Weg entlang auf *FM*, was Chlorkaliumausscheidung bedeutet. Die Kristallisationsbahn geht dann weiter bis *P*, unter successiver Ausscheidung von Schönit, Leonit und Kainit, neben Chlorkalium (und Chlornatrium). Dann, vorausgesetzt, daß die Ausscheidungen fortgenommen werden, geht der Weg über das Kainitfeld von *P* aus unter Bildung von Kainit (und Chlornatrium), *QR* wird erreicht und überschritten,

d. h. auf die Bildung von Kainit folgt diejenige von Carnallit, schließlich stößt man auf *RZ* an, um in *Z* das Endstadium zu erreichen. Der direkte Kristallisationsversuch ist hier ziemlich aussichtslos; qualitativ werden die Resultate durch die Verzögerung getrübt, welche schon die Ausscheidung des Leonits in *N* ausbleiben läßt. Quantitativ werden die Versuche gerade vor Ankunft in *N* erschwert durch die massenhafte Chlornatriumausscheidung. Durch die Berechnung dagegen ist jetzt jede Aufgabe zu lösen.

5. Mehrfache Inkongruenz.

Schon früher wurde hervorgehoben, daß die Löslichkeitsbestimmung wesentlich erschwert wird, falls die Lösung sich nicht aus Summe von Wasser und Bodenkörpern zusammensetzt, wie in den Punkten *A*, *B*, *C* und den Endpunkten *D*, *L*, *F*, *Z* der Fall ist.

Die anderen sogenannten inkongruenten Lösungen zeigen sich nun noch bei der Handhabung mit Rücksicht auf Löslichkeitsbestimmung verschieden, je nachdem eine einfache Kongruenz oder eine mehrfache vorliegt, d. h. je nachdem sich bei Darstellung der gesättigten Lösung ein oder mehrere der Bodenkörper ausscheiden, statt in Lösung zu gehen und dementsprechend von den anderen unerwartet viel beansprucht wird.

Zwei Wege stehen zur diesbezüglichen Entscheidung offen, die Rechnung oder die Betrachtung des Kristallisationsganges. In ersterem Falle hat man eine Gleichung zu lösen, in der einerseits die Zusammensetzung der Lösung, anderseits Wasser und die betreffenden Bodenkörper funktionieren. In kongruenten Lösungen stellt sich dann erstere als Summe der letzteren heraus; bei Nichtkongruenz dagegen wird der Gleichung nur Genüge geleistet, falls einer oder mehrere Bodenkörper mit negativem Vorzeichen versehen werden; die Anzahl dieser negativen Vorzeichen bedingt den Grad der Inkongruenz.

Die Betrachtung des Kristallisationsganges bringt jedoch auch die Antwort, vielleicht in durchsichtigerer Weise. Klar ist zunächst, daß in allen Kristallisationsendpunkten, in welchen die Lösung

eben unter Ausscheidung der Bodenkörper eintrocknen kann, Kongruenz vorliegt. Ebenso klar ist, daß eine konstante Lösung, an der die Kristallisation vorbeischreitet (sobald die Bodenkörper fortgenommen sind und weiter eingeengt wird) inkongruent gesättigt ist. Nimmt man doch irgend eine konstante Lösung auf der Kristallisationsbahn, z. B. *M*, so werden beim Einengen, unter Aufzehrung von Glaserit (falls vorhanden) Schönit, Chlorkalium und Chlornatrium gebildet; beim umgekehrten Vorgang, bei Darstellung der Lösung aus den Bodenkörpern, wird also Ausscheidung von Glaserit erfolgen. Die konstanten Lösungen auf der Kristallisationsbahn sind somit einfach inkongruent. In *P* jedoch, am Ende dieser Bahn, werden beim Einengen sowohl Leonit wie Chlorkalium aufgezehrt, falls sie vorhanden sind; diese Lösung ist also zweifach inkongruent, und so sind es auch *Q*, *S*, *T*, *U* und *V*, während *M*, *N*, *W*, *X*, *Y* und *R* einfache Inkongruenz zeigen, wie auch die konstanten Lösungen am Rande *E*, *G*, *H*, *I*, *J* und *K*.

III. Einflufs der Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur hängt zusammen mit der dadurch veranlaßten Änderung der dem Vorhergehenden zugrunde liegenden Löslichkeiten. Deren Bild in Fig. 12 (Tafel I) verschiebt sich mit anderen Worten kontinuierlich mit der Temperatur, und man könnte geneigt sein, die Verhältnisse in ähnlicher Weise, von z. B. 10 zu 10°, zu verfolgen. Die damit vorgeschriebene, sehr umfassende Aufgabe würde sich jedoch weniger lohnen als die einfachere, welche erzielt, die charakteristischen Erscheinungen festzustellen, die sich beim Überschreiten bestimmter Temperaturen zeigen.

Diese Erscheinungen bestehen in Umwandlungen, welche bei bestimmten Temperaturen zwischen den Bodenkörpern vor sich gehen. Dieselben zeigen sich nicht in einer sprungweisen Änderung der Löslichkeit und können also auch an Hand derer Be-

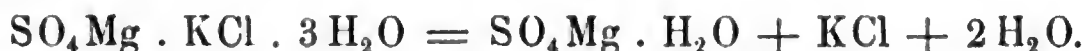
stimmung nicht so scharf ermittelt werden als an den nunmehr zu erörternden Merkmalen.

Die in Rede stehenden Umwandlungen der Bodenkörper, um die es sich handelt, und welche bei bestimmten Temperaturen, sog. Umwandlungstemperaturen, stattfinden, haben gemeinsam, daß durch dieselben ein neuer Bodenkörper in einer gegebenen konstanten Lösung entsteht, oder im Sinne der Phasenregel gilt es die Temperaturen, bei denen in Berührung mit der konstanten Lösung ein Bodenkörper mehr als sonst auftreten kann, also zwei statt eins, drei statt zwei usw.

Dies Auftreten eines weiteren Bodenkörpers kann durch zwei Ursachen bedingt sein. Einerseits kann es sich handeln um die Neubildung eines Körpers, der erst von bestimmten Temperaturen an entsteht, anderseits um das Auftreten eines schon existenzfähigen Körpers am Boden einer konstanten Lösung, neben welcher derselbe unterhalb der bestimmten Temperatur nicht existieren konnte. Mineralogisch gesprochen entsteht im ersten Falle ein neues Mineral, im zweiten eine neue Mineralkombination oder Paragenese.

Die obere Temperaturgrenze, welche der diesbezüglichen Untersuchung gestellt wurde, hängt einerseits mit den Andeutungen zusammen, welche die in obiger Weise bestimmten Temperaturen gaben, anderseits mit den an Salinen direkt ermittelten.

In erster Hinsicht wurde die Bildung des sog. Hartsalzes, einer Mischung von Kieserit, Sylvin und Steinsalz, welche bei unseren Bestimmungen erst oberhalb 72° erfolgt[1]), benutzt. Diese Salzmischung kann als ein Spaltprodukt von Kainit $SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3\,H_2O$ angesehen werden, das sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe bildet:



$$SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3\,H_2O = SO_4Mg \cdot H_2O + KCl + 2\,H_2O.$$

Auf höhere Temperaturen weist keine Erscheinung in der natürlichen Salzbildung hin, und sogar dies Auftreten wird nicht allseitig als Beweis für 72° angesehen. Damit dann eine

[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 1108.

genügend hohe Grenze die Untersuchung abschließt, ist als solche die Temperatur gewählt, bei der diese Verwandlung des Kainits ganz zum Abschluß gekommen ist und dadurch der Kainit aus der betrachteten Mineralgruppe verschwindet. Diese Temperatur ist 83°[1]).

Anderseits sind bei eintrocknenden Salinen Temperaturen beobachtet[2]), welche bis oberhalb 70° gehen und somit die getroffene Wahl rechtfertigen.

Das also gewählte Intervall von 25° bis 83° teilt sich nun ungezwungen in drei Perioden durch die Neubildung und das Fortfallen von Salzmineralien. In der ersten Periode fallen drei Verbindungen fort, es sind dies Schönit, Magnesiumsulfathepta- und -hexahydrat; in der zweiten treten drei Mineralien neu hinzu, Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit; in der dritten fallen wiederum drei fort, Astrakanit, Leonit und schließlich Kainit bei 83°. Diese drei Gruppen von Erscheinungen seien nacheinander verfolgt und schließlich im Anschluß daran die Änderungen in der Paragenese.

Die bei der Bestimmung dieser Umwandlungstemperaturen befolgte Methode war einerseits die dilatometrische, anderseits die tensimetrische. Erstere gründet sich bekanntlich darauf, daß die in den Bodenkörpern sich vollziehende Verwandlung meistens von einer Volumänderung begleitet ist; letztere darauf, daß bei der Umwandlungstemperatur mehrere Tensionen einander gleich werden. Da die tensimetrische Bestimmung früher (S. 28) ausführlich beschrieben wurde, sei nur die dilatometrische Bestimmung hier erörtert.

A. Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur.

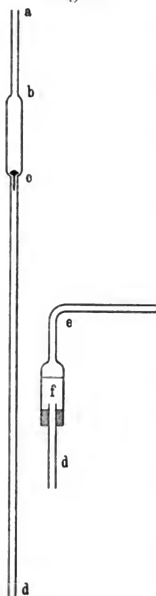
Das Dilatometer hat allmählich zur Ausführung der in Rede stehenden Bestimmungen die bequeme Form bekommen, welche Fig. 15 (a. f. S.) zeigt[3]). Das Reservoir *bc*, 12 cm lang und 1 cm

---

[1]) Meyerhoffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 163. — [2]) Ziegler, Prometheus IX, S. 79 (1897); Ochsenius, Montanmarkt, 22. März 1902; Kalescinsky, Földt ani Közlöny, 1901. — [3]) Mit Goldschmidt und Jorissen, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 50.

im Innern, hat zur Füllung und wiederholten Benutzung das Ansatzrohr *ab*, 4 mm im Innern; die Kapillare *cd*, etwa 70 mm lang, hat im Innern noch nicht 1 mm und zum Vorbeugen des Eintretens von Füllmasse eine kleine mit Stiel versehene Glaskugel bei *c*. Zum Einbringen der Füllflüssigkeit, meist Petroleum, wird bei *a* zugeschmolzen, nachdem in *ab* ein Tropfen Wasser gegeben ist, dessen Dampf beim späteren Evakuieren die Luft aus dem Dilatometer vertreibt. Nunmehr wird der Apparat umgekehrt und *d* mit Gummi schließend in *e* gebracht, Petroleum (*f*) eingegossen und evakuiert, wozu eine Wasserluftpumpe genügt, zumal wenn durch Einstellen in Wasser, das allmählich zum Sieden erhitzt wird, das Reservoir des Dilatometers erwärmt wird und so der im Dilatometer gebildete Dampf die Luft durch das Petroleum hindurch austreibt. Nachdem die Verbindung mit der Pumpe abgebrochen ist, tritt das Petroleum ein von *f* durch *d*; ist noch Luft zurückgeblieben, so wird die Evakuierung wiederholt und dann durch eine Kapillare das Petroleum aus dem Stiel zum größeren Teile entfernt, damit die Ablesung des Niveaus an einer angeklebten Millimeterskala möglich ist.

Fig. 15.



Nunmehr wird das Niveau, bevor die Umwandlung zustande gekommen ist, bei einigen Temperaturen abgelesen und dessen Stand durch eine lineare Beziehung ausgedrückt:

$$N_1 = A_1 + Bt.$$

Dann läßt man sich die Umwandlung vollziehen und bestimmt den neuen Niveaustand:

$$N_2 = A_2 + Bt.$$

Nach Abkühlung läßt man die Rückverwandlung bis zur Hälfte fortschreiten, was sich am Niveau in der Kapillare zeigt.

Bei dieser Einstellung beobachtet man das Dilatometer abwechselnd bei Temperaturen, bei welchen sich eine allmähliche Ausdehnung zeigt, und umgekehrt, und grenzt so allmählich die Umwandlungstemperatur von oben und unten ein.

Die große Schwierigkeit, der man bei diesen übrigens einfachen Operationen begegnet, ist das langsame Stattfinden des Vorganges, das bei Verbindungen, die S. 32 angedeutet sind, sich zeigt. Öfters tritt dadurch die Umwandlung gar nicht ein oder erst weit oberhalb der Umwandlungstemperatur. In solchen Fällen ist das von vornherein Zusetzen der Umwandlungsprodukte geboten. Dann ist für die Verwandlung besonders günstig eine Mischung, welche die Verwandlung schon mehrmals gründlich durchgemacht hat. Nach Abschätzung der Temperatur wird die betreffende Mischung abwechselnd oberhalb und unterhalb derselben genügend lange Zeit im Einschmelzrohre erhitzt, um die Verwandlung vor sich gehen zu lassen, und nach jedesmaliger Rückverwandlung fein gepulvert und gesiebt, um eine möglichst gleichmäßige Vermischung zu erzielen.

B. Erste Periode (25° bis 37°). Fortfallen von Schönit, Reichardtit und Hexahydrat.

1. Fortfallen von Schönit bei 26°.

Der Fortfall von Schönit ist, wie überhaupt die in Rede stehenden Mineralverwandlungen, Folge einer Wasserabspaltung, durch welche sich der Schönit in Leonit verwandelt:



$$(SO_4)_2MgK_2 \,.\, 6\,H_2O = (SO_4)_2MgK_2 \,.\, 4\,H_2O + 2\,H_2O.$$

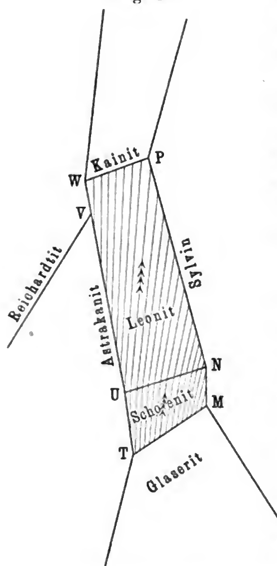
Die Temperatur, bei der dasselbe ohne weiteres geschieht, ist 47,5° [1]). Dieselbe wurde sowohl dilatometrisch, an der begleitenden Ausdehnung, wie tensimetrisch bestimmt als Temperatur, bei der die Tension des Kristallwassers in Schönit diejenige seiner gesättigten Lösung zu übersteigen anfängt. Diese Temperatur ist also die obere Existenzgrenze des Schönits überhaupt.

---

[1]) Mit Williams, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1898, S. 810.

Für unseren speziellen Zweck wird jedoch die Temperatur gesucht, bei der diese Umwandlung in Anwesenheit von Chlornatrium vor sich geht. Ohne weiteres hätte man also die obigen tensimetrischen und dilatometrischen Versuche in Anwesenheit von Chlornatrium zu wiederholen. Es treten dann jedoch einige Körper neu auf, die sich beim betreffenden Versuch schließlich wohl spontan bilden würden, deren vorherige Berücksichtigung und Zusatz aber eine wesentliche Zeitersparnis bedeutet. Dieselben lassen sich nun aus den früher angegebenen Sättigungsverhältnissen des Schönits herauslesen, welche dazu in Fig. 16 wiedergegeben sind.

Fig. 16.



Das Sättigungsfeld des Schönits $TMNU$ schrumpft bei ansteigender Temperatur allmählich zusammen unter Entwickelung desjenigen $UNPWV$ für Leonit; das Viereck kommt dabei an irgend einem der Eckpunkte zum Verschwinden, den es zu bestimmen gilt. Diesem Eckpunkte entspricht, da Schönit durch Entwässerung fortfällt, die Lösung größter Maximaltension, und indem die Kristallisationswege abnehmender Tension entsprechen, liegt der gesuchte Punkt in T. Die Rechnung zeigt dann auch, daß hier, und hier allein, aus Schönit und Chlornatrium, Leonit und die betreffenden in diesem Punkte zusammentreffenden Bodenkörper, Glaserit und Astrakanit, sich bilden können (was der S. 41 betonten doppelten Inkongruenz entspricht). Punkt M z. B. ist nur zu erreichen, indem man der Lösung von Schönit und Chlornatrium noch Chlorkalium zusetzt, welch letzteres, durch seine wasseranziehende Wirkung, die Bildungstemperatur von Leonit offenbar herabdrückt.

Aus diesen Gründen ist der betreffende Versuch im Tensimeter derart durchgeführt, daß bestimmt wurde, bei welcher Temperatur die Tension des Kristallwassers in Schönit diejenige der an Schönit, Chlornatrium, Astrakanit und Glaserit gesättigten Lösung T zu übersteigen anfängt, was bei 26° geschah[1]).

Fortfallen der Paragenese von Schönit und Chlorkalium; Anfang derjenigen von Leonit und Glaserit bei 25,5°. Es sei jetzt die paragenetische Tafel von S. 37, unter Berücksichtigung dieses Fortfallens von Schönit, abgeändert. Wesentlich dabei ist, daß, unter Ausdehnung des Leonitgebietes, die Grenze UN in Fig. 16 sich verschiebt und in T verschwindet. Ein an bestimmter Temperatur gebundenes Übergangsstadium ist damit notwendig verknüpft, indem UN sich an M vorüber bewegen muß und dort die Paragenese von Schönit und Chlorkalium aufhört. Diese Temperatur, welche zwischen 25° und 26° liegen muß, ist nicht extra bestimmt, weil doch in den Angaben keine weitere Genauigkeit als halbe Grade erzielt wird, und so kann ohne weiteres 25,5° für dieselbe angenommen werden. Folgende Diagramme (Fig. 17) geben dann die Sachlage wieder.

Fig. 17.

Zu bemerken ist, daß im letzten Stadium des Auftretens, resp. im ersten, wenn man von hohen Temperaturen abwärts geht, das Existenzgebiet durch ein Dreieck dargestellt wird, entsprechend

[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 681.

den drei dann immer vorhandenen Paragenesen. Das Endstadium ist durch einen kleinen Kreis ⊙ angedeutet, die Änderung in der Paragenese durch einen schwarzen Punkt.

Fig. 18.

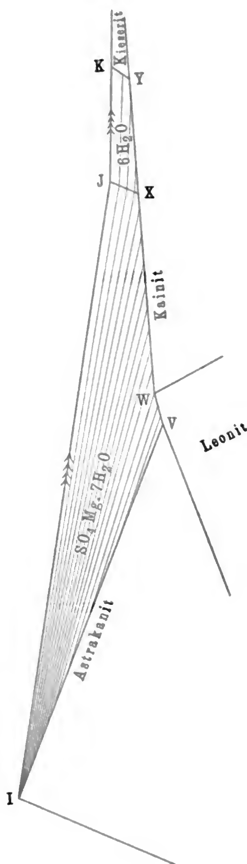


Fig. 19.

27°

$MgCl_2$
Kieserit
Carnall.
Mg. 6
Kainit
Mg. 7
Leonit
ClK
Astr.
Glas.
Then.

27,5°

$MgCl_2$
Kieserit
Carnall.
Mg. 6
Kainit
Mg.7
Leonit
ClK
Astr.
Glas.
Then.

31°

$MgCl_2$
Kieserit
Carnall.
Kainit
Mg. 6
Leonit
ClK
Astr.
Glas.
Then.

2. Fortfallen von Reichardtit $MgSO_4 . 7 H_2O$ bei 31°.

Die beigegebene Abbildung des Reichardtitfeldes *JXWVI* in Fig. 18 und der Lauf der darauf angegebenen Kristallisationswege weist an, daß die kleinste Tension in *I* besteht; dort wird also das Magnesiumsulfatheptahydrat unter Bildung von Hexahydrat zum Verschwinden kommen bei Anwesenheit von Chlornatrium, unter gleichzeitigem Auftreten von Astrakanit. Diese Temperatur, welche ohne Chlornatrium bei 48°[1]) liegt, wurde sowohl dilatometrisch[2]) wie tensimetrisch[3]) auf 31° festgestellt.

Änderungen der Paragenese bei 27° und 27,5°. Zwischenliegende Temperaturen werden bedingt durch das Aufhören der Paragenese von Heptahydrat mit Kainit (und Anfangen derjenigen von Hexahydrat mit Leonit), wenn die Grenzlinie *JX* den Punkt *W* überschreitet. Dieselbe wurde auf 27° bestimmt[4]). Das kurz nachher Aufhören der Paragenese mit Leonit (und Anfangen derjenigen von Hexahydrat mit Astrakanit) in *V* ist, bei Beschränkung der Feststellung auf halbe Grade, als bei 27,5° stattfindend zu betrachten. Die Diagramme auf S. 48 geben die erwähnten Änderungen wieder.

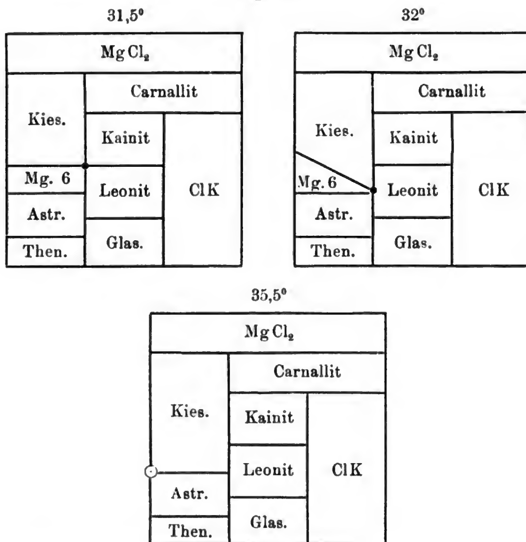
3. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat bei 35,5°.

Sowie sich in Fig. 18 bei ansteigender Temperatur die Grenzlinie *JX* nach abwärts verschiebt, tut es auch diejenige *KY*, welche Hexahydrat von Kieserit trennt, und dieselben Umwandlungsstadien, welche Reichardtit durchläuft, indem es sich in Hexahydrat verwandelt, durchläuft bei etwas höherer Temperatur letzteres unter Bildung von Kieserit. Die höchste Temperatur des Auftretens von Hexahydrat, der Kieseritbildung (in *I*) bei Anwesenheit von Chlornatrium (und sich bildendem Astrakanit) wurde tensimetrisch auf 35,5° bestimmt[5]). Der hier gefundene

[1]) van der Heide, Zeitschrift f. physikal. Chemie 12, 426. — [2]) Mit van Deventer, ebendas. 1, 175. — [3]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 680. — [4]) Mit Meyerhoffer und Cottrell, ebendas. 1902, S. 281. — [5]) Mit Meyerhoffer, ebendas. 1903, S. 680.

Unterschied von 4,5° beim Vergleich mit Heptahydrat ist für die anderen Umwandlungsstadien entsprechend angenommen, wie Fig. 20 angibt.

Fig. 20.



C. Zweite Periode (37° bis 55°). Auftreten von Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit.

1. Auftreten von Langbeinit bei 37°.

Der Langbeinit $(SO_4)_3Mg_2K_2$ bildet sich aus Leonit und Kieserit unter Wasserabspaltung:



$$(SO_4)_2MgK_2 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + 5H_2O.$$

Diese Umwandlung, welche ohne weiteres bei 61° [1]) stattfindet, wird durch Anwesenheit von Chlornatrium erniedrigt. An welche

[1]) Mit Meyerhoffer u. Cottrell, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1902, S. 276.

Bedingungen die tiefste diesbezügliche Temperatur gebunden ist, kann noch die Fig. 16 (S. 46) zeigen, in der allerdings jetzt Schönit verschwunden und Reichardtit durch Kieserit ersetzt ist. Die Langbeinitbildung wird dann auf der Grenze *VW*, in der Kieserit und Leonit nebeneinander liegen, erfolgen und zwar, indem es sich um Wasserabgabe handelt, zunächst dort, wo die begleitende Lösung die kleinste Tension aufweist. Diese wird wiederum durch die Richtung der Kristallisationswege angedeutet, welche im Sinne abnehmender Tension verlaufen. Offenbar entspricht somit *W* der kleineren Tension, bei gleichzeitiger Anwesenheit also von Chlornatrium und Kainit. Ein Tensimeterversuch zeigte, daß bei 37° die Tension der Leonit-, Kieserit- und Langbeinitmischung diejenige von der Lösung *W* zu übersteigen anfängt, und also bei dieser Temperatur die Langbeinitbildung beginnt.

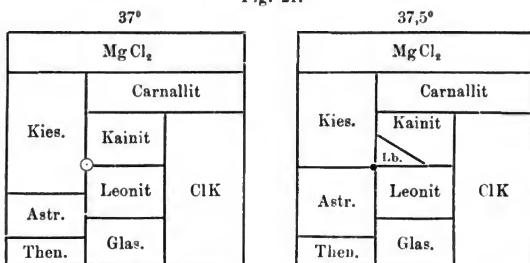
Es sei hinzugefügt, daß unter den Salzmineralien, welche zu der behandelten Gruppe, den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium gehören, der Langbeinit durch die Verzögerungserscheinungen die größte Schwierigkeit bietet. Dies läßt sich nach den Erörterungen auf S. 33 erwarten: Die Sulfate bieten diesbezüglich mehr Schwierigkeit als die Chloride, die Salze von Magnesium mehr als die Kalium- und Natriumverbindungen, während Kristallwasser sich ungefähr als Sulfat eines einwertigen Metalls einreiht. Im Langbeinit sind nun gegen zwei Moleküle Magnesiumsulfat ein Kaliumsulfat, während im ebenfalls sich durch Verzögerung auszeichnenden Kieserit neben derselben Magnesiumsulfatmenge zwei Wassermoleküle vorkommen. Bei ungenügend lange durchgeführten Versuchen bekommt man dann auch den Langbeinit mitunter gar nicht zu sehen, sondern statt dessen ein komplexes Doppelsulfat, das sich nachher als instabil herausstellt und in Langbeinit verwandelt[1]).

Aus der Fig. 16 geht dann ebenfalls hervor, daß kurz nach Bildung des Langbeinits in *W* derselbe sein Existenzgebiet bis zur Paragenese mit Astrakanit (in *V*) ausdehnen wird unter Fort-

[1]) Mit Kassatkin, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1899, S. 951.

fallen derjenigen von Kieserit und Leonit. Diese nur unwesentlich höhere Temperatur kann als 37,5° betrachtet werden bei der erzielten Genauigkeit auf halbe Grade. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck[1]):

Fig. 21.





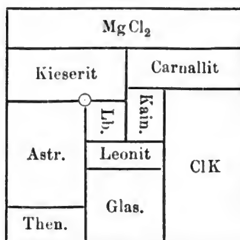
2. Auftreten von Loeweit bei 43°.

Der Loeweit bildet sich aus Astrakanit unter Wasserabspaltung:

$$2(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O = (SO_4)_4Mg_2Na_4 . 5H_2O + 3H_2O$$

bei 71°[2]). Anwesenheit von Chlornatrium erniedrigt die Bildungstemperatur, und zwar nach früher erörterten Prinzipien, am

Fig. 22.



[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 662. — [2]) Mit o'Farelly, ebendas. 1902, S. 370; mit Just, ebendas. 1903, S. 499.

meisten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieserit und Langbeinit (siehe Fig. 16 auf S. 46). Ein diesbezüglicher Tensimeterversuch ergab 43°. Dem Diagramm ist nunmehr die Form der Fig. 22 gegeben[1]).

3. Auftreten von Vanthoffit bei 46°.

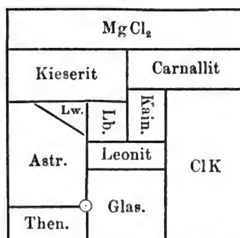
Der Vanthoffit[2]) bildet sich aus Natriumsulfat und Astrakanit unter Wasserabspaltung:



$$2\,Na_2SO_4 + (SO_4)_2MgNa_2\,.\,4\,H_2O = (SO_4)_4MgNa_6 + 4\,H_2O.$$

Die tiefstliegende Bildungstemperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium und Glaserit, wurde sowohl dilatometrisch als tensimetrisch auf 46° festgestellt[3]). Die Paragenese kommt dann in folgender Weise zum Ausdruck[1]):

Fig. 23.
46°



Bemerkt sei, daß dies letzte Mineral die höchste Bildungstemperatur unter den Naturvorkommnissen der behandelten Gruppe aufweist.

4. Weiterentwickelung der neugebildeten Mineralien.

Das Neuauftreten der oben erwähnten Mineralien hat, durch die Entwickelung derer Gebiete, einige Abänderungen der Paragenese zur Folge, die nunmehr zu erörtern sind. Zunächst dehnt sich das Gebiet des Loeweits aus[4]):

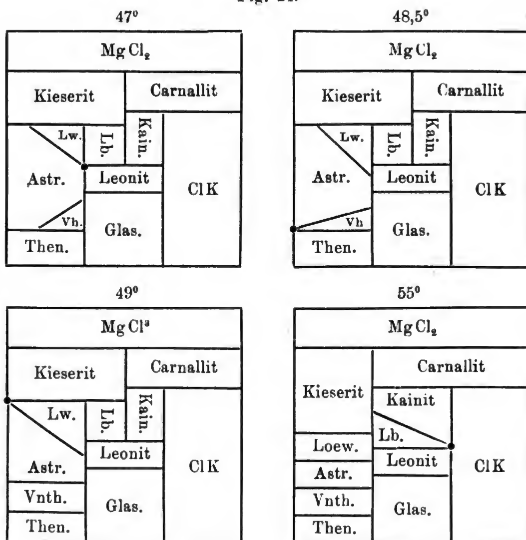
---

[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 663. — [2]) Kubierschky, ebendas. 1902, S. 404. — [3]) Mit Just, ebendas. 1903, S. 499. — [4]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 664.

a) Bei 47° kommen Loeweit und Leonit zusammen (unter Fortfallen der Paragenese von Langbeinit mit Astrakanit) oder verwandelt sich Astrakanit in Loeweit bei Anwesenheit von Chlornatrium, Langbeinit und Leonit; wie ein Tensimeterversuch zeigte, in dem die Kristallwassertension von Astrakanit die Tension der an Astrakanit, Chlornatrium, Leonit und Langbeinit gesättigten Lösung bei 47° überstieg.

b) Zweitens hat sich bei 48,5° das Gebiet des Vanthoffits derart ausgedehnt, daß Astrakanit von Natriumsulfat getrennt wird, mit anderen Worten, Astrakanit und Thenardit bilden Vanthoffit, bei Anwesenheit von Chlornatrium [1]).

Fig. 24.

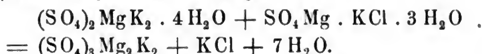


c) Dann, bei 49°, hat sich das Gebiet des Loeweits so weit entwickelt, daß die Paragenese von Astrakanit und Kieserit zum

[1]) Mit Just, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 501.

Verschwinden kommt, mit anderen Worten, Astrakanit bildet Loeweit bei Anwesenheit von Chlornatrium und Kieserit, wie ein Tensimeterversuch zeigte.

d) Bei 55° schließlich hat sich das Gebiet von Langbeinit bis zum Chlorkalium ausgedehnt und trennt Kainit von Leonit, mit anderen Worten, Leonit und Kainit bilden bei dieser Temperatur Langbeinit und Chlorkalium (bei Anwesenseit von Chlornatrium) nach folgender Gleichung:



$$(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O + SO_4Mg . KCl . 3H_2O$$
$$= (SO_4)_3Mg_2K_2 + KCl + 7H_2O.$$

Diese Verwandlung zeigte wiederum das Tensimeter an, in dem die Maximaltension der Mischung von Leonit, Kainit, Langbeinit und Chlorkalium bei 55° die Tension der an Chlornatrium, Chlorkalium, Leonit und Kainit gesättigten Lösung überstieg.

Nebenstehende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck.

D. Dritte Periode (55° bis 83°). Fortfallen von Astrakanit, Leonit und Kainit.

1. Fortfallen von Astrakanit bei 60°.

Der Astrakanit, welcher sich unter Wasserabspaltung in Loeweit verwandelt, kommt in dieser Weise bei 60° ganz zum Verschwinden bei Anwesenheit von Chlornatrium und Vanthoffit [1]. Bei 56,5° hört die Paragenese mit Leonit auf [2] und entsteht diejenige von Loeweit und Glaserit. Bei 59,5° hört die Paragenese mit Glaserit auf und entsteht diejenige von Loeweit und Vanthoffit. Folgende Schemata (Fig. 25 a. f. S.) bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck [3].

2. Fortfallen von Leonit bei 61,5°.

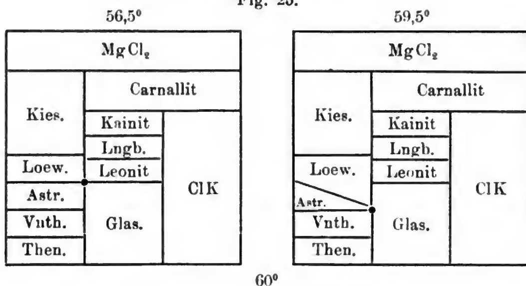
Der Leonit, welcher beim Erhitzen in Langbeinit und Kaliumsulfat (natriumhaltig als Glaserit) zerfällt:

$$2(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O = (SO_4)_3Mg_2K_2 + SO_4K_2 + 8H_2O$$

kommt in dieser Weise bei 61,5° ganz zum Verschwinden bei gleich-

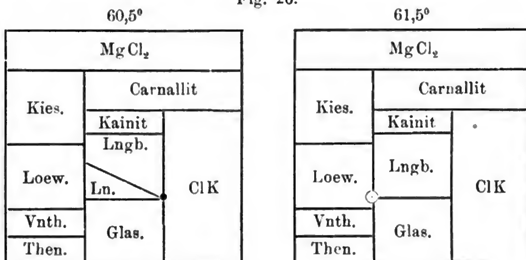
[1] Mit Just, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 503. — [2] Mit Meyerhoffer, ebendas. 1903, S. 682. — [3] Ebendas. 1904, S. 665.

Fig. 25.



zeitiger Anwesenheit von Loeweit (und Chlornatrium[1]), nachdem bei 60,5° die Paragenese mit Kaliumchlorid aufgehört hat unter Auftreten derjenigen von Langbeinit mit Glaserit. Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

Fig. 26.



[1]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1903, S. 681.

3. Fortfallen von Kainit bei 83°.

Der Kainit, welcher beim Erhitzen in Chlorkalium und Kieserit zerfällt:



$$SO_4Mg \cdot KCl \cdot 3H_2O = KCl + SO_4Mg \cdot H_2O + 2H_2O$$

kommt in dieser Weise bei 83° und Anwesenheit von Chlornatrium ganz zum Verschwinden [1]) unter gleichzeitiger Ausscheidung von Langbeinit, nachdem bei 72° die Paragenese mit Carnallit aufgehört hat [2]) (unter Auftreten derjenigen von Kieserit mit Chlorkalium). Folgende Schemata bringen diese Verhältnisse zum Ausdruck:

Fig. 27.

72°

MgCl$_2$		
Kieserit		Carn.
Loew.	Kn. / Lngb.	ClK
Vnth.	Glas.	
Then.		

83°

MgCl$_2$		
Kieserit		Carn.
Loew.	Lngb.	ClK.
Vnth.	Glas.	
Then.		

4. Zusammenfassung der Resultate.

Während im vorhergehenden die Umwandlungen nach der Temperatur angeordnet waren, bei der dieselben stattfinden, damit die allmähliche Änderung der Paragenese zum Ausdruck kommt, seien jetzt die erwähnten 23 Umwandlungen ihrer chemischen Natur nach betrachtet.

Dieselben kommen im Grunde auf neun Vorgänge hinaus, die zu 23 werden durch Änderung der Körper, in deren Anwesenheit sie sich abspielen. Diese neun Vorgänge lassen sich dann wiederum in drei Gruppen einteilen, je nachdem es sich

---

[1]) Meyerhoffer, Dilatometrische Bestimmung, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, S. 163. — [2]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1902, S. 1108.

um einfache Wasserabspaltung, Doppelsalzbildung oder einen noch komplizierteren Vorgang, alles unter Wasserabspaltung, handelt:

I. Einfache Wasserabspaltung (bei Anwesenheit von Chlornatrium).

A. Umwandlung von Schönit in Leonit, bei Anwesenheit von:
1. Glaserit und Chlorkalium (25,5°).
2. Glaserit und Astrakanit (26°).

B. Umwandlung von Reichardtit in Hexahydrat, bei Anwesenheit von:
1. Leonit und Kainit (27°).
2. Leonit und Astrakanit (27,5°).
3. Astrakanit (31°).

C. Umwandlung von Hexahydrat in Kieserit, bei Anwesenheit von:
1. Leonit und Kainit (31,5°).
2. Leonit und Astrakanit (32°).
3. Astrakanit (35,5°).

D. Umwandlung von Astrakanit in Loeweit, bei Anwesenheit von:
1. Langbeinit und Kieserit (43°).
2. Langbeinit und Leonit (47°).
3. Kieserit (49°).
4. Glaserit und Leonit (56,5°).
5. Glaserit und Vanthoffit (59,5°).
6. Vanthoffit (60°).

II. Doppelsalzbildung (bei Anwesenheit von Chlornatrium).

A. Umwandlung von Leonit und Kieserit in Langbeinit, bei Anwesenheit von:
1. Kainit (37°).
2. Astrakanit (37,5°).

B. Umwandlung von Astrakanit und Thenardit in Vanthoffit, bei Anwesenheit von:

1. Glaserit (46°).
2. Chlornatrium ohne weiteres (48,5°).

C. Umwandlung von Leonit in Glaserit und Langbeinit, bei Anwesenheit von:

1. Chlorkalium (60,5°).
2. Loeweit (61,5°).

D. Umwandlung von Kainit in Kieserit und Chlorkalium, bei Anwesenheit von:

1. Carnallit (72°).
2. Langbeinit (83°).

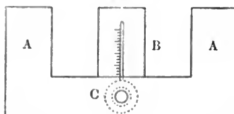
III. Umwandlung von Leonit und Kainit in Langbeinit und Chlorkalium bei Anwesenheit von Chlornatrium (55°).

Diese Reaktion (siehe S. 55) gehört zu den verhältnismäßig seltenen Typen, weil sie sich zwischen vier Bodenkörpern abspielt, welche nur bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander vorhanden sein können, in Berührung mit der gesättigten Lösung.

E. Kristallisationsgang bei 83°.

Die S. 57 für 83° angegebene paragenetische Tafel enthält sämtliche 19 konstante Lösungen, welche für Kenntnis des Kristallisationsganges bei dieser Temperatur maßgebend sind, und so handelte es sich nur um Bestimmung von deren Zusammensetzung.

Fig. 28.



Bei Durchführung dieser Bestimmungen ist, als neues, wertvolles Merkmal der Sättigung, die mikroskopische Beobachtung der Bodenkörper hinzugezogen, unter Anwendung der für sonstige Zwecke öfters benutzten Heizvorrichtung, wie sie Fig. 28 darstellt. Hierdurch wird einem Auskristallisieren der Lösung

während der Beobachtung vorgebeugt. Sehr wichtig für die Erkennung ist hierbei das Verhalten unter dem Mikroskop gegenüber kaltem Wasser, welches gleichzeitig an Vergleichsproben verfolgt wird. Das Resultat ist in folgender Tabelle enthalten[1]):

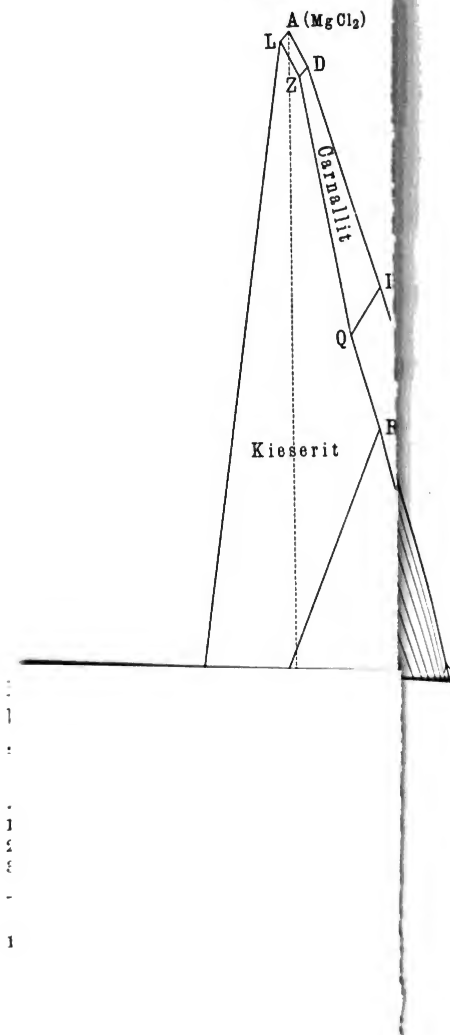
Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol H_2O, in Molekülen				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O.	59	—	—	—	—
A. $MgCl_2 . 6 H_2O$	1	—	121	—	—
B. KCl	39	37	—	—	—
C. Na_2SO_4	56,5	—	—	—	8
D. $MgCl_2 . 6 H_2O$, Carnallit	1	2	117	—	—
E. KCl, Carnallit	1,5	10	92	—	—
F. KCl, Glaserit	39,5	39	—	—	4,5
G. Na_2SO_4, Glaserit	43,5	21	—	—	11,5
H. Na_2SO_4, Vanthoffit	51	—	4,5	10,5	—
I. Vanthoffit, Loeweit	35	—	22	12,5	—
K. Loeweit, Kieserit[2])	18	—	45	11	—
L. Kieserit, $MgCl_2 . 6 H_2O$	1	—	120	1	—
P. KCl, Glaserit, Langbeinit	29,5	33,5	13	10	—
Q. KCl, Carnallit, Kieserit	2	12	86,5	5	—
R. KCl, Langbeinit, Kieserit	11	15	76	5	—
S. Glaserit, Na_2SO_4, Vanthoffit . .	43	22,5	—	7,5	5,5
V. Loeweit, Glaserit, Vanthoffit . .	34,5	26,5	8,5	17,5	—
W. Loeweit, Glaserit, Langbeinit . .	30	24,5	12	16,5	—
Y. Loeweit, Kieserit, Langbeinit . .	16	10,5	42	14	—
Z. Carnallit, $MgCl_2 . 6 H_2O$, Kieserit	1	2	116	1	—

In graphischer Darstellung nach den S. 36 entwickelten Prinzipien bietet sich das Bild der Fig. 29 (Tafel II). Die Felder beziehen sich auf nachstehende Körper:

Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
1. *ALZD*	$MgCl_2 . 6 H_2O$	Bischofit
2. *BFPRQE*	KCl	Sylvin
3. *CGSH*	Na_2SO_4	Thenardit

[1]) Mit Sachs u. Biach, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 576. — [2]) Unveröffentlichte Bestimmung von Biach.

Seite 61.



Feld	Formel	Mineralogische Bezeichnung
4. *DZQE*	$MgCl_3K \cdot 6H_2O$	Carnallit
5. *FPWVSG*	$(K_1Na)_2SO_4$	Glaserit
6. *KYRQZL*	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Kieserit
7. *KYWVI*	$Mg_2Na_4(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$	Loeweit
8. *IVSH*	$MgNa_6(SO_4)_4$	Vanthoffit
9. *WPRY*	$Mg_2K_2(SO_4)_3$	Langbeinit

Um den Kristallisationsgang vollständig überblicken zu können, sind in Fig. 30 (Tafel II) die Kristallisationswege und -bahnen angegeben. Erstere gehen aus:

Von *A*, *B* und *C* für resp. Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat; von *c*, *g*, *v*, *lb*, *lw* und *k* in Fig. 29 (Tafel II) für resp. Carnallit, Glaserit als $K_4Na_2(SO_4)_3$, Vanthoffit, Langbeinit, Loeweit und Kieserit.

Die Kristallisationsbahnen haben denselben Verlauf wie bei 25°, ausgehend von *L*, *D* und *F*, um im Kristallisationsendpunkt *Z* zusammenzutreffen.

F. Paragenese unterhalb 25°.

Um auch nach tieferen Temperaturen den Einblick zu vervollständigen, ist noch von 25° abwärts die Sachlage verfolgt und festgestellt, bei welchen Temperaturen Magnesiumsulfathexahydrat, Kieserit, Thenardit, Leonit und Astrakanit fortfallen, um dann für diese letztere Temperatur von 4,5° eine paragenetische Tafel zu entwickeln.

1. Fortfallen von Magnesiumsulfathexahydrat (13°) und Kieserit (18°).

Beim Abkühlen dehnt sich das Reichardtitfeld der Figur 12 (Tafel I) immer mehr nach oben aus und bringt diejenigen für Hexahydrat und Kieserit zum Verschwinden, d. h. letztere Verbindungen werden allmählich hydratiert und der Schlußakt spielt sich in Berührung mit derjenigen Lösung ab, die am stärksten wasserentziehend wirkt, das ist *Z* im Kristallisationsendpunkt. So

ist dann die Temperatur bestimmt, bei der Hexahydrat sich in Heptahydrat verwandelt bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid, Carnallit und Chlornatrium. Thermometrisch, d. h. unter Beobachtung des Temperaturanstiegs nach Abkühlung unterhalb der gesuchten Temperatur, zeigte dieselbe sich als ein Schmelzpunkt, indem das Thermometer minutenlang bei 13° stehen blieb.

Die Temperatur, bei der Kieserit zum Verschwinden kommt, muß offenbar höher, also zwischen 13° und 25° liegen. Nimmt man die früher ermittelte Temperaturdifferenz bei Hydratation von Hexahydrat und Kieserit (4,5° nach S. 50) auch hier als Grundlage, so ist ein Fortfallen des Kieserits bei ungefähr 18° zu erwarten.

2. Fortfallen von Thenardit (13,5°) und Bildung von Glaubersalz (18°).

Dem ersten Auftreten von Glaubersalz entspricht die Temperatur, unterhalb welcher Thenardit (Na_2SO_4) in Anwesenheit von Chlornatrium sich hydratiert; dieselbe wurde durch einen thermometrischen Versuch auf 18° ermittelt[1]).

Das gänzliche Fortfallen von Thenardit unter Wasseraufnahme, erfolgt dann erst in Berührung mit der am kräftigsten Wasser anziehenden Lösung in *S* (Fig. 12 auf Tafel I) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Astrakanit und Glaserit. Die gesuchte Temperatur zeigte sich als ein Erstarrungspunkt bei 13,5°.

3. Fortfallen von Leonit (18°).

Das Fortfallen von Leonit unter Schönitbildung, das graphisch durch die Verschiebung der Grenze *UN* in Fig. 12 sich zeigt, erfolgt in *W*, in Anwesenheit von Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Kainit, da dort, wie ein tensimetrischer Vergleich von Lösung *W* und *P* zeigte, die kleinste Maximaltension besteht. Ein Dilatometerversuch ließ auf 18° als Temperatur für das Verschwinden von Leonit schließen.

[1]) Mit Saunders, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1898, S. 391.

4. Fortfallen von Astrakanit (4,5°).

Der Astrakanit, der unterhalb 20,6° unter Wasseraufnahme in Magnesium- und Natriumsulfat zerfällt[1]), erleidet diese Verwandlung bei Anwesenheit von den Salzlagerbegleitern erst bei viel tieferer Temperatur. Die tiefste diesbezügliche Temperatur zeigt sich nach der Fig. 12 bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesiumsulfat und Schönit, neben Chlornatrium. Derselben entsprach ein Schmelzpunkt bei 4,5°.

Stellen wir schließlich die Bildungs- und Umwandlungstemperaturen der nunmehr verfolgten Salzmineralien, bei Anwesenheit von Chlornatrium, zusammen[2]):

Mineralien	Untere Bildungstemperatur	Obere Bildungstemperatur
Thenardit	13,5°	—
Glaubersalz	—	18°
Kieserit	18	—
Schönit	—	26
Reichardtit	—	31
Hexahydrat	13	35,5
Langbeinit	37	—
Loeweit	43	—
Vanthoffit	46	—
Astrakanit	4,5	60
Leonit	18	61,5
Kainit	—	83

5. Paragenese bei 4,5°.

Nach den obigen Bestimmungen bestehen bei 4,5°, der Temperatur des Fortfallens von Astrakanit, neben Chlornatrium

[1]) Bei einer mit Meyerhoffer gemachten Neubestimmung zeigte sich, daß beim Schmelzen der Magnesium-Natriumsulfatmischung zunächst eine instabile Form entsteht mit einer bedeutend höheren, oberhalb 24° liegenden Bildungstemperatur. Die zunächst dünnen Plättchen verwandeln sich allmählich in Astrakanit, unter Sinken der Bildungstemperatur auf 20,6°. — [2]) Die nicht aufgenommenen, Steinsalz, Sylvin, Bischofit, Carnallit und Glaserit, existieren von unterhalb 4,5° bis oberhalb 83°.

noch Chlorkalium, Chlormagnesium, Glaubersalz, Reichardtit, Carnallit, Glaserit, Schönit und Kainit in folgender Paragenese:

Fig. 31.

$MgCl_2 . 6 H_2O$
Carnallit
$MgSO_4 . 7 H_2O$
Kainit
Schönit
Sylvin
Glaubersalz
Glaserit

IV. Einfluſs vom Druck.

Soweit der Druck für die gestellte Aufgabe in Frage kommt, handelt es sich wesentlich um zwei Faktoren, welche durch den Druck beeinflußt werden, die Geschwindigkeit und die Gleichgewichtslage.

Der Einfluß vom Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich nur für verdünnte Gase allseitig überblicken. Darum handelt es sich gerade bei dieser Untersuchung nicht. Für andere Fälle, wie die hier vorliegenden, ist man auf einige gelegentliche Beobachtungen angewiesen, welche wahrscheinlich machen, daß bei den verfolgten Salzbildungen der Druck durchweg beschleunigend auf die Einstellung der Gleichgewichtslage gewirkt hat[1], also wahrscheinlich die unsere jetzige Untersuchung so erschwerende Verzögerung (S. 32) hebt. Indem davon bei weiterer Verfolgung des Problems Gebrauch gemacht werden wird, sei hier nur noch bemerkt, daß, da nur die Gleichgewichtslage bei der jetzigen

[1]) Springs und Tammanns Compensionsversuche. Siehe auch Ruff, Berl. Ber. 34, 3417.

Untersuchung verfolgt wird, der Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit einstweilen unberücksichtigt bleiben kann.

Eingehendere Verfolgung erheischt jedoch der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht, und glücklicherweise ist gerade hier die Sachlage ziemlich geklärt, sowohl experimentell wie theoretisch.

Dieser Einfluß macht sich geltend auf die Löslichkeit, und der Druck vermindert dieselbe, falls der Übergang in Lösung von Ausdehnung begleitet ist und umgekehrt, jedoch so wenig, daß derselbe auch bei beträchtlichen Druckwerten in unseren Diagrammen sich kaum zeigen würde.

Anders ist es jedoch mit den Temperaturen, bei welchen neue Mineralien oder Mineralkombinationen auftreten; diese werden, eben unter Einfluß der oben erörterten kleinen Löslichkeitsverschiebungen, in einer Weise abgeändert, die sich auch für die vorliegende Untersuchung bemerkbar macht.

Als einfachster Fall sei die Neubildung eines Minerals bei bestimmter Temperatur verfolgt. Zu unterscheiden ist dann, ob der Druck gleichmäßig wirkt, oder z. B. auf einen festen Körper von oben nach unten derart, daß eine eventuell gebildete Flüssigkeit, etwa Kristallwasser, seitlich ausfließen kann.

Im letzten Falle, welcher von Le Chatelier theoretisch verfolgt wurde[1]), ist der Druckeinfluß am größten, und es läßt sich z. B. beweisen, daß die Bildungstemperatur von Anhydrit aus Gips (63,5°) durch 20 Atm. um 1° erniedrigt wird[2]); so gelang es auch Spring, bei gewöhnlicher Temperatur aus Kaliumbisulfat Schwefelsäure auszupressen, allerdings unter Anwendung mehrerer tausend Atmosphären[3]).

Bei der erfolgten Salzbildung ist jedoch ein derartig einseitig wirkender Druck ausgeschlossen und wäre erst nachträglich im einmal ausgebildeten Salzlager ausnahmsweise möglich.

Es sei also nur der Einfluß eines allseitig gleich wirkenden Druckes verfolgt, zunächst experimentell, dann vom theoretischen

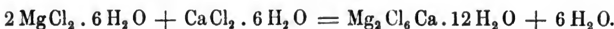
---

[1]) Compt. rend. 1892. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 298. — [3]) Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 1904, S. 290.

Gesichtspunkte aus, um schließlich die Tragweite des Gefundenen für den speziell gestellten Zweck abzuschätzen.

A. Einfluß des Druckes auf die Bildungstemperatur von Tachhydrit.

Der Tachhydrit bot sich als geeignetes Versuchsobjekt dar, einmal, weil derselbe zu den Salzmineralien gehört, allerdings als eine Calciumverbindung von der Zusammensetzung $Mg_2Cl_6Ca . 12H_2O$, nicht zu der bis jetzt ausschließlich verfolgten Gruppe. Dafür hat aber der betreffende Körper eine sehr bequem liegende Bildungstemperatur, er entsteht bei 22° aus Magnesium- und Calciumchlorid[1]):



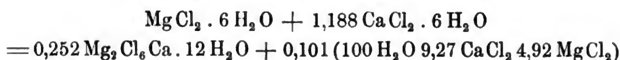
$$2 MgCl_2 . 6 H_2O + CaCl_2 . 6 H_2O = Mg_2Cl_6Ca . 12 H_2O + 6 H_2O.$$

Schließlich wird diese Bildungstemperatur nicht von sonstigen in Betracht kommenden Lösungsgenossen beeinflußt, da weder Chloride noch Sulfate sich in der Schmelze lösen, und so ist es hier nur der Druck, der sich geltend machen kann.

Zur Bestimmung des Druckeinflusses[2]) auf die Tachhydritbildung wurde das sog. Manokryometer benutzt[3]), in dem der Druck durch die die Reaktion begleitende Volumzunahme entwickelt wird. Der Apparat (Fig. 32) wurde aus dickwandigem Glas hergestellt und besteht aus dem Reservoir *A*, Inhalt etwa 50 ccm, welches nach unten mit dem Kapillarrohr *E*, von 1 mm innerem Durchmesser, in Verbindung steht, an dessen horizontalem Teil eine Millimeterskala angeklebt ist. Eine vorhergehende Kalibrierung erlaubt, den Inhalt zwischen Teilstrich *C* und irgend einem Punkte der Skala zu kennen. Die Füllung findet ungefähr wie beim Dilatometer statt. Etwas Quecksilber wird eingebracht (durch Aufsaugen bei *D*) und füllt, nachdem bei *D* zugeschmolzen ist, die Kapillare bis zum unteren Teile des Reservoirs. Letzteres wird dann mit der Salzmischung, entsprechend der Umwandlungsgleichung:

---

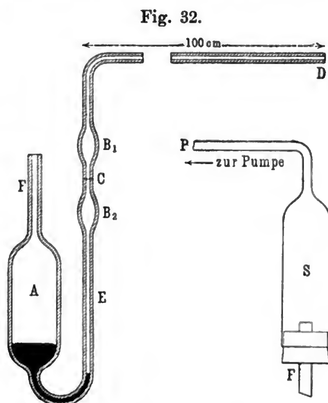
[1]) Mit Kenrick, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1897, S. 508; Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 27. — [2]) Mit Dawson, ebendas. S. 34. — [3]) De Visser, ebendas. 9, 767; 13, 139.



$$MgCl_2 . 6\,H_2O + 1{,}188\,CaCl_2 . 6\,H_2O$$
$$= 0{,}252\,Mg_2Cl_6Ca . 12\,H_2O + 0{,}101\,(100\,H_2O\;9{,}27\,CaCl_2\;4{,}92\,MgCl_2)$$

angefüllt. Dann wird bei 22° die in obiger Gleichung angegebene Lösung in *S* gebracht, über *F* gestülpt und durch abwechselndes Saugen und Lufteinlassen bei *P* die Luft aus *A* durch die Lösung verdrängt und nach Entfernung eines kleinen Teiles der letzteren aus *F* hier abgeschmolzen. Zur genaueren Regulierung der Temperatur bei den nunmehr folgenden Operationen wurde der Apparat in einem 80 Liter fassenden Thermostaten aufgestellt, *D* geöffnet und durch Erwärmung oberhalb 22° Quecksilber bei *D* entfernt, infolge der die Tachhydritbildung begleitenden Ausdehnung. Unterhalb 22° zog sich dann wieder das Quecksilber in *D* zurück und wurde von trockener Luft verdrängt bis Einstellung des Niveaus auf *C*, während dann bei *D* abgeschmolzen wird.

Fig. 32.



Sind Temperatur und Druck der Luft in *CD* beim Abschmelzen gemessen, so ist durch die Kalibrierung der Druck im Apparat bei gegebenem Stand des Quecksilbers in der Kapillare berechenbar und es handelt sich nur, zu bestimmen, wo dieses sich bei einer gegebenen Temperatur (oberhalb 22°) einstellt. So wurde z. B. bei Regulierung auf 0,001° und Ablesung am Beckmann-Thermometer gefunden:

4,45°	entspricht	15,64 Atm.
4,245°	„	3 „

Die Temperaturerhöhung pro Atmosphäre beträgt somit 0,016°.

B. Theoretische Ermittelung des Druckeinflusses.

Theoretisch ist bekanntlich der Druckeinfluß in den vorliegenden Erscheinungen, welche sich dem physikalischen Schmelzen und Erstarren anreihen, durch die Thomson-Clausiussche Formel festgelegt:

$$\Delta t = 24 \frac{(V - v)(t + 273)}{r},$$

in der Δt die Erhöhung der Bildungstemperatur durch Atmosphärendruck, $V - v$ die Volumzunahme, r die Wärmeaufnahme bei der Verwandlung, erstere in Mr^3.

Die Volumzunahme wurde sowohl direkt im Dilatometer wie indirekt aus den spezifischen Gewichten bestimmt und ergab resp. pro Kilogramm der Salzmischung im Verhältnis, wie ihn die obige Gleichung links enthält, 0,0000634 und 0,0000633 Mr^3.

Die Wärmeentwickelung, welche aus der Lösungswärme der in der obigen Gleichung funktionierenden Körper berechnet wurde, entsprach pro Kilogramm Salzmischung 33,8 Kal.

So entsteht der vom obigen wenig verschiedene Wert:

$$\Delta t = 0{,}013^0.$$

C. Anwendung auf die natürliche Salzbildung.

Die eben angewendete Beziehung hat den Vorteil, daß dieselbe erlaubt, Allgemeines über den Einfluß des Druckes für den verfolgten Spezialzweck auszusagen.

Zunächst handelt es sich bei sämtlichen untersuchten 23 Umwandlungstemperaturen um Abspaltungen von Kristallwasser, welche von Volumvermehrung und Wärmeabsorption begleitet sind. Dementsprechend wird immer, wie beim Tachhydrit, eine Druckzunahme eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur zur Folge haben. Insoweit also, als die betreffenden Temperaturen als untere Grenzen benutzt werden, bleiben dieselben vom Druck unberührt. Langbeinit z. B. bleibt ein Beweis für Temperaturen oberhalb 37°, wie hoch auch immer der Druck gewesen sein mag, und dann erst recht.

Zweitens ist im allgemeinen die Größe des Druckeinflusses

bei der Salzlagerbildung allgemein abzuschätzen. Soweit bis jetzt der Einfluß des Druckes auf derartige Umwandlungserscheinungen verfolgt wurde, entspricht Tachhydrit ungefähr dem Mittelwert, und mehr als der doppelte Betrag ist nicht beobachtet. Für die Anhydritbildung wurde 0,014° gefunden[1]).

Nach Mitteilung von Herrn Precht ist nun im Maximum mit 1500 m Meerestiefe bei anfangender Salzausscheidung zu rechnen. Bei einem spezifischen Gewicht von 1,2 (S. 71) berechnet sich der hierdurch ausgeübte Druck auf:

$$\frac{1500 \times 1.2}{10} = 180 \text{ Atm.}$$

Die Maximalverschiebung der Bildungstemperatur von Tachhydrit würde demnach etwa $180 \times 0{,}016 = 3^0$ entsprechen.

Da überdies die besonders verfolgten Sulfate und Chloride von Natrium, Kalium und Magnesium sich erst bildeten nach Ausscheidung einer mehrere Meter hohen Steinsalzschicht, hat für die hiesige Untersuchung die Mitberücksichtigung des Druckes keine wesentliche Bedeutung und wird von demselben bei den nunmehr mitzuteilenden Anwendungen außer Betracht bleiben können.

V. Anwendungen.

A. Darstellung der verschiedenen Salzvorkommnisse.

Die im vorhergehenden enthaltenen Bestimmungen geben Andeutungen über die Darstellung von Salzmineralien, die mehrfache Anwendung fanden.

Sämtliche Salzmineralien sind Anhydride und Doppelverbindungen der einfachen in Betracht kommenden Salze, und im

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 298.

vorhergehenden sind die Angaben enthalten über die Lösungen, in deren Berührung diese Verbindungen bei gegebener Temperatur stabil sind, in denen sie sich also bilden, falls die Bestandteile zugegeben und das eventuell fortzunehmende Wasser entfernt wird. Nur ist mit der S. 27 erwähnten Verzögerung Rechnung zu halten, welche anfangs andere Körper erscheinen lassen kann. Mikroskopische Beobachtung, Rühren, Änderung der Temperatur und Berücksichtigung der S. 32 erwähnten Regel führen jedoch regelmäßig zum Ziel.

So folgt aus den Angaben auf S. 17, daß:

1. Zur Darstellung von Carnallit bei 25° sich eignet:
   $1000\,H_2O$ $6\,KCl$ $89\,MgCl_2$.
2. Zur Darstellung von Schönit bei 25°:
   $1000\,H_2O$ $40\,MgSO_4$ $11\,K_2SO_4$.

Dabei ist das Mittel der beiden Grenzlösungen *E* und *F* im einen, *I* und *K* im anderen Falle genommen.

Entsprechend ergibt sich aus den Daten auf S. 35:

1. Für Darstellung von Glaserit bei 25°:
   $1000\,H_2O$ $88\,NaCl$ $30\,KCl$ $9\,Na_2SO_4$ (Mittel aus *F* und *G*).
2. Für Darstellung von Kainit bei 25°:
   $1000\,H_2O$ $11\,NaCl$ $12\,KCl$ $61\,MgCl_2$ $12\,MgSO_4$ (Mittel aus *P*, *Q*, *R* und *W*).
3. Für Darstellung von Leonit bei 25°:
   $1000\,H_2O$ $24\,NaCl$ $20\,KCl$ $40\,MgCl_2$ $17\,MgSO_4$ (Mittel aus *N*, *P*, *V* und *W*).
4. Für Darstellung von Astrakanit bei 25°:
   $1000\,H_2O$ $75\,NaCl$ $2\,MgCl_2$ $27\,MgSO_4$ (Mittel aus *H* und *I*).

Zur Vorbeugung der Ausscheidung von Chlornatrium, an welchem Sättigung in diesen Lösungen vorliegt, empfiehlt es sich, von demselben etwas weniger zu nehmen und bei etwas höherer Temperatur zu arbeiten.

Offenbar kann z. B. Astrakanit aus einfacher zusammengesetzten Lösungen dargestellt werden. Öfters fiel jedoch auf, daß gerade diese komplexen Lösungen ein gut ausgebildetes Produkt

erzeugen, während die Entfernung des Chlors durch schnelles Auswaschen mit Wasser und Alkohol die Garantie für die Entfernung der Mutterlauge bietet.

Für die erst oberhalb entstehenden Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit enthält die Tabelle auf S. 60 die gewünschten Angaben:

1. Für Darstellung von Langbeinit eignet sich bei 83°:
   $1000\,H_2O$ $43\,NaCl$ $42\,KCl$ $36\,MgCl_2$ $11\,MgSO_4$ (Mittel aus *P*, *R*, *W* und *Y*).
2. Für Darstellung von Loeweit bei 83°:
   $1000\,H_2O$ $53\,NaCl$ $34\,MgCl_2$ $12\,MgSO_4$ (Mittel aus *K* und *I*).
3. Für Darstellung aus Vanthoffit bei 83°:
   $1000\,H_2O$ $86\,NaCl$ $13\,MgCl_2$ $12\,MgSO_4$ (Mittel aus *H* und *I*).

B. Eintrocknen des Meerwassers[1]).

Der spezielle Fall des Meerwassers, den Usiglio (S. 8) mit Rücksicht auf die Naturvorkommnisse direkt durch Einengung auf großer Skala verfolgte, geht, soweit es die berücksichtigten Bestandteile, Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium betrifft, als spezieller Fall aus dem obigen hervor.

Usiglio bestimmte die Zusammensetzung eines Mittelmeerwassers, anfangs und nach Einengung desselben bei 40° bis zur beginnenden Ausscheidung von Chlornatrium und von Magnesiumsulfat. Auf 100 g waren enthalten in Gramm:

	Spez. Gewicht	$NaCl$	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$
Im Meerwasser	1,0258	2,9424	0,0505	0,3219	0,2477
$NaCl$-Bildung	1,21	22,223	0,405	2,442	1,8714
$MgSO_4$-Bildung	1,32	12,105	2,497	14,796	8,676

Die weiteren Ausscheidungen, Magnesiumsulfathexahydrat, Schönit, Carnallit und Chlormagnesium wurden nur der Natur nach festgestellt.

[1]) Mit Meyerhoffer, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1899, S. 372.

1. Zusammensetzung der Meerwassersalze.

Da die relative Menge der im Meerwasser gelösten Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze sich konstant gezeigt hat, während die absolute Konzentration etwas von den Umständen abhängt, kommt es darauf an, die zuverlässigsten Analysen der Meerwassersalze in gleicher Weise umgerechnet, zusammenzustellen. Wir haben dazu das Mittel der von im Nachstehenden verzeichneten Autoren erhaltenen Resultate, auf 100 Teile Chlor bezogen, gewählt; soweit auch Calcium oder Brom in den Versuchsdaten enthalten waren, wurden deren resp. Mengen als Calciumcarbonat und -sulfat und als Bromnatrium in Abzug gebracht. Zum Vergleich ist auch das Resultat von Usiglio hinzugefügt:

K_2O	MgO	SO_3	Herkunft	Autor
1,56	10,99	7,99	Mittelmeer	Usiglio
2,43	11,07	7,21	Kattegat	Ekmann[1])
2,45	11,21	7,21	{ 38° nördl. Br. 66° südl. Br. }	Dittmar[2])
2,57	11,22	7,4	Sibirisches Meer	Petterson[3])
2,42	11,43	7,3	Mittelmeer	Natterer[4])
Mittel 2,47	11,23	7,28		

Wird dies in molekularen Mengen umgerechnet und auf 100 Mol. NaCl bezogen, so ergibt sich:

$$100\,NaCl\;\;2{,}2\,KCl\;\;7{,}8\,MgCl_2\;\;3{,}8\,MgSO_4$$

Diese Menge ist ungefähr auf 1000 Mol. H_2O (genau 1064) enthalten bei anfangender Chornatriumausscheidung.

2. Kristallisationsgang bei 25°.

Um den völligen Einblick in die Kristallisationsverhältnisse zu haben, ist nur nötig, auf dem Sättigungsfeld in Fig. 14 (Taf. I) die Stelle aufzusuchen, welche dem Verhältnisse von im Meerwasser gedachten Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat

[1]) Kongl. Svenska Akademiens Handl. Bd. 9, Nr. 4, 1870. — [2]) Report of the scientific Results of the voyage of H. M. S. Challenger, 1873/76. — [3]) Contributions to the Hydrography of the Siberian Sea, Stockholm 1883. — [4]) Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien, math. naturw. Klasse, 54, 99, 1892.

entspricht. Dasselbe ist vorhanden im Punkte α des Magnesiumsulfatfeldes $IVWXJ$, wie sich durch Interpolation zwischen I, V und J ergibt, mit einer Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O\ \ 24\,NaCl\ \ 11{,}5\,KCl\ \ 40{,}7\,MgCl_2\ \ 20\,MgSO_4.$$

Die Kristallisationswege und -bahnen in Fig. 14 weisen nun sofort aus, daß sich nacheinander Magnesiumsulfat, dann letzteres und Kainit (entlang WX), Hexahydrat und Kainit (entlang XY), Kieserit und Kainit (entlang YR), Kieserit und Carnallit (entlang RZ), schließlich Kieserit, Carnallit und Magnesiumchlorid (in Z), immer in Begleitung von Natriumchlorid ausscheiden werden.

Verfolgt man die Ausscheidungen quantitativ, und wird von einer Menge:



$$1000\,H_2O\ \ 100\,NaCl\ \ 2{,}2\,KCl\ \ 7{,}8\,MgCl_2\ \ 3{,}8\,MgSO_4$$

ausgegangen, so sind vier Ausscheidungen zu berücksichtigen:

1. Älteres Steinsalz. Ausscheidung von Chlornatrium bis die Zusammensetzung der Lösung geworden ist:



$$1000\,H_2O\ \ 24\,NaCl\ \ 11{,}5\,KCl\ \ 40{,}7\,MgCl_2\ \ 20\,MgSO_4.$$

Die ausgeschiedene Menge berechnet sich, indem, unter Verbleib des Magnesiumchlorids in Lösung:

$$100\,NaCl\ \ 7{,}8\,MgCl_2\ \ \text{usw.}$$

wird zu:

$$a\,(24\,NaCl\ \ 40{,}7\,MgCl_2\ \ \text{usw.}),\ \text{also}\ a = \frac{7{,}8}{40{,}7},$$

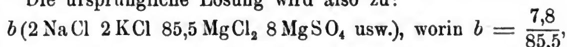
somit Chlornatriumrest in Lösung $24\,a = 4{,}6$ und Chlornatriumausscheidung $100 - 4{,}6 = 95{,}4$.

2. Kieseritregion. Ausscheidung von Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Kainit bis zur Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O\ \ 2\,NaCl\ \ 2\,KCl\ \ 85{,}5\,MgCl_2\ \ 8\,MgSO_4\ (R).$$

Die ursprüngliche Lösung wird also zu:



$$b\,(2\,NaCl\ \ 2\,KCl\ \ 85{,}5\,MgCl_2\ \ 8\,MgSO_4\ \ \text{usw.}),\ \text{worin}\ b = \frac{7{,}8}{85{,}5},$$

somit Chlornatrium- und Chlorkaliumrest in Lösung $2\,b = 0{,}18$

Magnesiumsulfatrest in Lösung $8\,b = 0{,}73$.

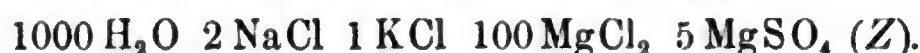
Die Ausscheidungen betragen somit:

$$4{,}6 - 0{,}18 = 4{,}42\,NaCl,\quad 2{,}2 - 0{,}18 = 2{,}02\,KCl$$

$$\text{und}\quad 3{,}8 - 0{,}73 = 3{,}07\,MgSO_4\quad \text{oder}$$

$4{,}42\,NaCl$, $1{,}05\,MgSO_4$ und $2{,}02$ Kainit ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3\,H_2O$).

3. Carnallitregion. Ausscheidung von Chlornatrium, Carnallit und Kieserit bis zur Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O\;\;2\,NaCl\;\;1\,KCl\;\;100\,MgCl_2\;\;5\,MgSO_4\;\;(Z).$$

Die Ausscheidungen betragen, in entsprechender Weise berechnet:

0,03 NaCl, 0,1 Carnallit und 0,35 Kieserit.

4. Endlauge. Was nun noch übrig bleibt erstarrt in *Z* zu: 0,15 NaCl, 7,62 Magnesiumchlorid, 0,08 Carnallit und 0,38 Kieserit.

Folgende Tabelle enthält das Gesamtresultat:

	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
1.	95,4	—	—	—	—
2.	4,42	1,05	2.02	—	—
3.	0,03	0,35	—	0,1	—
4.	0,15	0,38	—	0,08	7,62
	100,00	1,78	2,02	0,18	7,62
		3,8	2,2		7,8
	NaCl	$MgSO_4$	KCl		$MgCl_2$

Mit der Reihenfolge der natürlichen Ausscheidungen besteht insoweit Übereinstimmung, daß auf das ältere Steinsalz (mit dem kalkhaltigen Anhydrit und Polyhalit) als erste Neubildung (in der Kieseritregion) Magnesiumsulfat auftritt, dann (in der Carnallitregion) Carnallit. Allerdings wird das Magnesiumsulfat bei 25° nur zum Teil als Kieserit $MgSO_4 . H_2O$ ausgeschieden, zum anderen Teil höher hydratiert als Hexa- und Heptahydrat. Jedoch kommen letztere nach S. 50 schon bei 35,5° ganz zum Fortfallen und würden nach den dortigen Angaben schon von etwa 32° an in der Meerwasserausscheidung fehlen. Die gleichzeitige Ausscheidung von Kainit neben Kieserit, welche in der Natur zu fehlen scheint, würde ebenfalls bei höherer Temperatur und bei Berücksichtigung des sich mit dem Calcium als Polyhalit ausscheidenden Kaliumsulfats bedeutend zurückgehen.

Zu bemerken ist noch, daß der Kristallisationsweg für Meerwasser unmittelbar an *W* vorübergeht. Dort bildet sich bei 25° Leonit und, beim leichten Ausbleiben desselben, Schönit, dem

auch Usiglio begegnete. Von 37° an scheidet sich jedoch an dieser Stelle Langbeinit aus, welche Verbindung ebenfalls als sog. primäres Produkt, d. h. als Resultat des direkten Einengens im natürlichen Salzlager aufgefunden wurde.

3. Kristallisationsgang bei 83°.

Wird dasselbe Problem der Meerwasserausscheidung bei 83° verfolgt, und wiederum ausgegangen von:



$$1000\,H_2O \quad 100\,NaCl \quad 2{,}2\,KCl \quad 7{,}8\,MgCl_2 \quad 3{,}8\,MgSO_4,$$

so zeigt Interpolation zwischen *I*, *W* und *Y* auf S. 60, daß nach Chlornatrium sich zunächst Loeweit ausscheiden würde in Punkt α der Fig. 30 auf Tafel II, bei einer Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O \quad 29{,}7\,Na_2Cl_2 \quad 7{,}6\,KCl \quad 26{,}9\,MgCl_2 \quad 13{,}1\,MgSO_4.$$

Verfolgt man von hieraus die Kristallisationswege in der erwähnten Figur, so ist ersichtlich, daß sich an dem Loeweit successive Kieserit, Carnallit und Bischofit anreihen, immer neben Chlornatrium.

Eine Berechnung wie für 25° ließe sich daran anknüpfen, hat jedoch wenig Zweck, da der nähere Anschluß an die natürlichen Verhältnisse erst nach Mitberücksichtigung der Kalksalze, besonders von Polyhalit, möglich ist. Hauptsache ist, daß sowohl bei 25° wie bei 83° im Meerwasser Kieserit, dann Carnallit, schließlich Bischofit als primäre Produkte auftreten.

4. Die Jahresringe.

Die charakteristische Abwechslung in der Ausscheidung, die sich besonders in der Anhydritregion zeigt, als Ablagerung von Anhydrit in dünner Schicht von wenigen Millimetern zwischen mehrere Centimeter dickem Steinsalz in auffälliger Regelmäßigkeit, wird bekanntlich mit dem Jahreswechsel in Zusammenhang gebracht. Dieselbe Schichtenbildung zeigt sich auch in anderen Ablagerungen, von Polyhalit, Langbeinit usw. Deshalb sei diese Erscheinung auch schon hier vom allgemeinen Standpunkt betrachtet und dann fällt auf, daß sich die schichtweise abwechselnden Salzmineralien unterscheiden durch den entgegen-

gesetzten Einfluß, welchen die Temperatur auf deren Löslichkeit ausübt. So nimmt z. B. die Löslichkeit von Anhydrit mit der Temperatur ab, diejenige von Steinsalz etwas zu, und ist begreiflich, daß im Frühjahr bei ansteigender Temperatur Anhydrit sich bildet, im Herbst dagegen nicht ausgeschieden wird, während gerade dann die Ablagerung von Steinsalz vor sich geht.

C. Die sekundären Verwandlungen.

Während unter primären Bildungen diejenigen verstanden werden, welche das Resultat direkter Einengung sind, werden sekundär diejenigen genannt, welche aus ersteren durch eine nachträgliche Wirkung entstanden sind.

Bei den Salzlagermineralien kommt als nachträgliche Wirkung zunächst diejenige von Wasser in Betracht und so wird sich auch im folgenden die Betrachtung auf diesen Fall beschränken. Vorausgeschickt sei, daß sämtliche hier vorliegende Möglichkeiten ohne weiteres aus den gemachten Bestimmungen ihre Deutung finden.

Als einfachster Fall sei derjenige in Betracht gezogen, in welchem die sekundäre Verwandlung durch Wasser bei derselben Temperatur stattfindet, bei der sich die Ausscheidung primär gebildet hat.

1. Sekundäre Wassereinwirkung bei 25°.

Ein ganz allgemeines Prinzip erlaubt den Einblick in sämtliche Verhältnisse:

Bei der sekundären Einwirkung von Wasser geschieht genau das entgegengesetzte von demjenigen, was beim Auskristallisieren stattfindet, falls die Ausscheidung in Berührung mit der Lösung bleibt.

Im großen Ganzen handelt es sich also um Verfolgung der Kristallisationsbahnen und -wege im umgekehrten Sinne, und ist nur Anfang und Endpunkt zu bestimmen. Anfangs, als der betreffende Körper eben mit Wasser in Berührung kommt, entsteht die gesättigte Lösung desselben. Sind deren mehrere möglich, dann ist es diejenige mit der größten Tension. Der Endpunkt

ist völliger Übergang in Lösung, die sich schließlich mehr und mehr verdünnt.

Abwesenheit von Chlornatrium. Die Fig. 8 (S. 23) beantwortet jede diesbezügliche Frage für den Fall, daß es sich um 25° handelt, bei Abwesenheit von Chlornatrium. Wesentlich kommen hier drei Salze in Betracht, da nur Carnallit, Schönit und Magnesiumsulfathexahydrat durch Einwirkung von Wasser in andere Salze verwandelt werden.

Aus Carnallit bildet sich dessen gesättigte Lösung, irgend eine in EF also, und zwar (indem Wasser einwirkt) diejenige mit der größten Tension; man hat somit in entgegengesetztem Sinne von der Pfeilrichtung zu suchen, kommt also in E, was auf Chlorkaliumausscheidung hindeutet. Dieselbe geht bei Wasserzusatz weiter, bis sämtlicher Carnallit aufgezehrt ist. Dann entsteht eine nur an Kaliumchlorid gesättigte Lösung und man bewegt sich in der entgegengesetzten Pfeilrichtung auf EA, bis in dem Punkte, wo die Lösung die Zusammensetzung einer reinen Carnallitlösung hat, das Chlorkalium verschwindet.

Vom Schönit läßt sich entsprechend aussagen, daß durch Einwirkung von Wasser (in K) Kaliumsulfat entsteht.

Magnesiumsulfathexahydrat verwandelt sich offenbar in Heptahydrat.

Anwesenheit von Chlornatrium. Handelt es sich um sekundäre Wassereinwirkung bei 25° in Anwesenheit von Chlornatrium, und bleibt letzteres im Überschuß vorhanden, so gibt die Fig. 14 auf Tafel I die vollständige Lösung des Problems.

In erster Linie verwandeln sich offenbar Kieserit und Hexahydrat in Heptahydrat. Dann aber, und das zeigt die Figur sofort, verwandelt sich letzteres in Astrakanit. Verfolgt man nämlich die Sättigungslinie JI in entgegengesetztem Sinne der Pfeilrichtung, so kommt man in I, was Astrakanitausscheidung bedeutet. Ist dort unter dessen Bildung das Magnesiumsulfat aufgezehrt, so bewegt man sich IH entlang, bis die Lösung eine reine Magnesiumsulfat- (und Natriumchlorid-)lösung geworden ist und aller Astrakanit verschwindet.

Von den Doppelverbindungen ist ersichtlich, daß Astrakanit

(in *H*) Natriumsulfat ausscheiden wird; auch Glaserit (in *G*), während dasselbe ohne Chlornatrium Kaliumsulfat bildet. Dann bleiben noch Schönit und Kainit übrig, während Leonit sich offenbar zunächst in Schönit verwandelt.

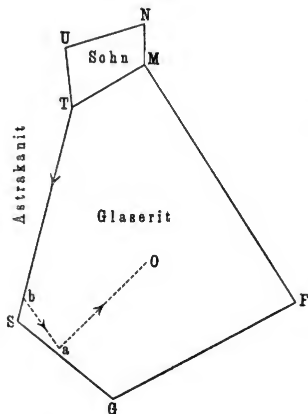
Beim Schönit weisen die Kristallisationswege auf dessen Sättigungsfelde *TMNU* (Fig. 14, Tafel I) darauf hin, daß in *T* die kleinste Tension besteht; die sekundären Verwandlungsprodukte von Schönit (in Anwesenheit von Chlornatrium) sind also Astrakanit und Glaserit. Ist der Schönit aufgezehrt, so bewegt man sich *TS* (siehe auch Fig. 33) entlang; wie weit, erhellt aus dem Endzustand. Letzterem entspricht eine nur Schönit (und Chlornatrium) enthaltende Lösung, die nach Konstruktion oder Berechnung in *a* der Fig. 33 sich befindet mit einer Zusammensetzung:



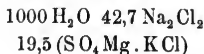
$$1000\,H_2O\;\;52{,}1\,Na_2Cl_2\;\;9{,}3\,K_2Mg(SO_4)_2,$$

von hieraus bringt der Kristallisationsweg (*ab*) nach dem gesuchten Punkt *b* auf *TS*. Sekundär wird also Schönit zunächst in eine Mischung von Astrakanit und Glaserit, bei größerem Wasserzusatz in letzteren allein verwandelt. Die Mengenverhältnisse lassen sich berechnen ganz in der Weise, wie es S. 73 für die Ausscheidungen bei Einengung geschah.

Fig. 33.



Für Kainit sind die Verhältnisse am verwickeltsten. Auch hier ist Glaserit das Endprodukt und der Abschluß bildet eine Lösung:

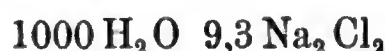


$$1000\,H_2O\;\;42{,}7\,Na_2Cl_2$$
$$19{,}5\,(SO_4Mg\,.\,KCl)$$

bei *a* in Fig. 34. Der Kristallisationsweg (*ab*) führt nach *ST*, wo in *b* Astrakanit erscheint, d. h. dieser gehört mit zu den sekundären Umwandlungsprodukten von Kainit. Bei weiterem

Kainitzusatz wird dann die Astrakanitbildung weiter gehen, aber auch Glaserit muß sich bilden als einzige mögliche Form, in der sich das Kalium ausscheiden kann, und so gelangt man *ST* entlang nach *T*, wo Schönit sich abscheidet.

Den weiteren Lauf erkennt man nun am besten, wenn man von der anderen Seite, von Kainit, ausgeht und diesen anfeuchtet. Es ensteht dann dessen gesättigte Lösung mit größter Tension. Dieselbe liegt merkwürdigerweise zwischen *W* und *P* in *d* und kann sich aus Kainit, Chlornatrium und Wasser bilden unter Ausscheidung von Leonit, entsprechend der im Punkte *d* bestehenden Zusammensetzung:



$1000\,H_2O \quad 9{,}3\,Na_2Cl_2$

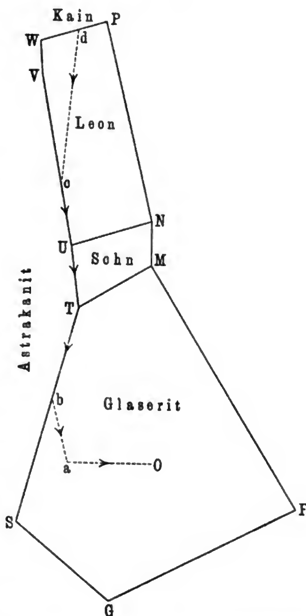


$17\,(SO_4Mg\,.\,KCl) \quad 46\,MgCl_2\,.$

Verfolgt man von hieraus den Kristallisationsweg (*dc*) abwärts, so kommt man in *c* auf *VU* und ist dann über *U* mit *T* verbunden. In Worten sagt dies aus:

Kainit bildet mit Wasser (und Chlornatrium) bei 25° zunächst Leonit, dann Schönit, schließlich die sekundären Produkte, welche auch dieses gibt, Astrakanit und Glaserit.

Fig. 34.



Diese Schlußfolgerungen sind durch den Versuch durchweg bestätigt.

Zuletzt seien noch die Mineralkombinationen in ihrer sekundären Verwandlung verfolgt. Dabei kann es sich nur handeln um diejenigen Mineralien, welche nebeneinander auftreten, also in

Fig. 13 (S. 37) zusammentreffen in einer gemeinsamen Grenze. Auf dieser Grenze bleibt man dann, solange nicht eins der beiden Mineralien ausgeht, und bewegt sich im Sinne der Tensionsannahme, d. i. im entgegengesetzten Sinne der Pfeilrichtungen auf Fig. 14 in Tafel I. Als ein für die Naturvorkommnisse wichtiges Ergebnis sei die Mischung von Carnallit und Kieserit (in der Carnallitregion) in *ZR* erwähnt. Man bewegt sich bei deren sekundärer Zersetzung auf *R* zu und erreicht Kainit, welche Verwandlung wohl die Hauptquelle des natürlichen Kainits bildet.

Einige Grenzlinien, *KY*, *JX*, *NU*, in welchen zwei Hydrate desselben Körpers vorliegen, weisen überall gleiche Tension auf. Bei Wasserzusatz ändert sich auch dort die Lösung nicht, sondern bildet sich einfach mehr des höheren Hydrats. Im Tensionsmaximum *d* der Fig. 34 auf S. 79 findet ähnliches statt, während Kainit in Leonit verwandelt wird. In den übrigen Grenzlinien, wie *QE*, liegt das Tensionsmaximum immer am Rande (in *E*), weil dort ein Bodenkörper (Kainit) weniger vorhanden ist.

Als wesentliches Ergebnis stellt sich heraus, daß die Paragenese bei 25° nicht durch die sekundären Verwandlungen gestört wird.

Stellt man die obigen Resultate zusammen, so entsteht folgende Tabelle:

Sekundäre Bildungen bei 25°.

1. Aus Kieserit.	2. Aus Carnallit.	3. Aus beiden.
a. Hexahydrat.	Sylvin	a. Kainit.
b. Reichardtit.		b. Leonit.
c. Astrakanit.		c. Schönit.
d. Thenardit.		d. Astrakanit.
		e. Glaserit.

2. Sekundäre Bildungen bei 83°.

Dieselben Überlegungen, die für 25° die sekundäre Bildung festgestellt haben, können auch für 83° angewendet werden. Das Resultat ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sekundäre Bildungen.

1. Aus Kieserit.	2. Aus Carnallit.	3. Aus beiden.
a. Loeweit.	Sylvin.	a. Kieserit und Sylvin.
b. Vanthoffit.		b. Langbeinit.
c. Thenardit.		c. Loeweit
		d. Glaserit.

3. Sekundäre Bildungen bei veränderlicher Temperatur.

Findet die Einwirkung von Wasser bei einer anderen Temperatur statt als derjenigen, bei der sich das Salzlager gebildet hat, so läßt sich der Vorgang ebenfalls den mitgeteilten Bestimmungen entnehmen. Man denkt sich am einfachsten denselben so, daß zunächst die Temperatur geändert wird und dann das Wasser einwirkt.

Liegt die Temperatur der sekundären Verwandlung tiefer als die Bildungstemperatur, sinkt dieselbe z. B. von 83° auf 25°, so wird diese Abkühlung an und für sich keine Änderung veranlassen. Wirkt dann das Wasser ein, so werden die Mineralien, welche unterhalb der Bildungstemperatur abgekühlt sind, sich verwandeln in diejenigen, aus welchen sie nach früherem entstanden, also Langbeinit in Magnesiumsulfat und Leonit. Handelt es sich um Mineralkombinationen, welche nur bei 83° möglich waren, wie Hartsalz (Kieserit und Sylvin) so bildet Wasser bei 25° das Mineral, welches beide voneinander getrennt hat, also Kainit.

Liegt die Temperatur der sekundären Verwandlung höher, so können schon durch die anfangs gedachte Erhitzung Änderungen unter Wasserabgabe stattfinden, die sich ohne weiteres aus früherem ergeben. Die nachherige Einwirkung des Wassers läßt sich dann wie eben erörtert verfolgen.

Hauptsache ist, daß durch sekundäre Verwandlungen, sie mögen Folge von Temperaturänderung, von Wassereinwirkung, oder schließlich von Wasserentnahme, bzw. Effloreszenz sein, keine Mineralkombinationen entstehen können, die nicht schon in dem diesbezüglichen Kapitel (S. 41) erwähnt sind. Indem z. B.

Kainit und Astrakanit sich gegenseitig, nach Betrachtung der primären Vorgänge, bei allen Temperaturen ausschließen, ist auch ausgeschlossen, daß diese Paragenese durch irgend einen sekundären Vorgang entsteht, was die Bedeutung der mitgeteilten Paragenesen wesentlich erhöht.

D. Die Temperaturbestimmung.

Es wurde früher erörtert, daß sowohl das Auftreten von Mineralien wie dasjenige von Mineralkombinationen als geologische Thermometer dienen können.

1. Die einzelnen Mineralien.

In erster Hinsicht sind von den behandelten Salzvorkommnissen drei besonders wichtig, weil dieselben auf höhere Bildungstemperaturen hinweisen; es sind dies Langbeinit, Loeweit und Vanthoffit, welche sich erst oberhalb bzw. 37^0, 43^0 und 46^0 bilden können.

Die letztgenannte Verbindung ist wohl wegen der höchsten Bildungstemperatur am wichtigsten. Sie kann nach S. 81 sekundär aus Kieserit entstehen, wobei merkwürdigerweise Wassereinwirkung eine Entwässerung des Minerals zur Folge hat unter Übergang von Chlormagnesium in Lösung. Mit der hohen Bildungstempetatur hängt wohl die Seltenheit des Minerals zusammen, wodurch es als letzteres und erst ganz neulich von Kubierschky (S. 53) gefunden wurde. Überhaupt ist es bis jetzt nur zweimal aufgefunden worden, damals in Wilhelmshall und seitdem noch von Precht in Neu-Staßfurt.

2. Die Paragenesen.

Eine zweite Andeutung geben die Mineralkombinationen, und aus den Daten auf S. 45 bis 57 ist diesbezüglich folgende Tabelle zusammengestellt für Temperaturen zwischen 25^0 und 83^0 unter Abrundung auf ganze Graden.

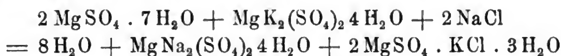
Die Anwendung der etwa 40 Temperaturanweisungen, welche diese Tabelle enthält, sei auf ein paar Fälle beschränkt.

	Langbeinit	Vanthoffit	$MgSO_4.6H_2O$	Carnallit	Leonit	Glaserit	Cl K	Kainit	Kieserit	Astrakanit
Thenardit	— [1]	oberh. 46	—	—	—	+ [2]	—	—	—	bis 49
$MgSO_4.7H_2O$	—	—	bis 31	—	bis 28	—	—	bis 27	—	bis 31
Schönit	—	—	—	—	bis 26	bis 26	bis 26	—	—	bis 26
Loeweit	oberh. 43	oberh. 60	—	—	47 bis 62	oberh. 57	—	—	oberh. 43	43 bis 60
Astrakanit	38 bis 47	46 bis 60	28 bis 36	—	bis 57	bis 60	—	—	32 bis 49	
Kieserit	oberh. 37	—	bis 36	+	32 bis 38	—	oberh. 72	bis 83		
Kainit	37 bis 83	—	bis 32	bis 72	bis 55	—	bis 83			
Cl K	oberh. 55	—	—	+	bis 61	+				
Glaserit	oberh. 61	oberh. 46	—	—	26 bis 62					
Leonit	37 bis 62	—	27 bis 32	—						

[1]) Das Minuszeichen bedeutet, daß die Paragenese zwischen 25° und 83° ausgeschlossen ist. — [2]) Das Pluszeichen bedeutet, daß die Paragenese im ganzen Temperaturintervalle möglich ist.

In erster Linie bietet die vor kurzem von Kubierschky gefundene Mineralkombination ein besonderes Interesse. Dieselbe enthält (neben Chlornatrium) Loeweit, ein neues Doppelsulfat $(SO_4)_4 Na_6 Mg$ und Glaserit[1]). Darin ist eine mehrfache Temperaturandeutung enthalten: einerseits weist das Auftreten von Loeweit, nach der obigen Tabelle, auf Temperaturen oberhalb 43° hin; anderseits weist dasjenige des neuen Doppelsulfats hin auf Temperaturen oberhalb 46°; dann aber macht die Paragenese von Loeweit und Glaserit schon eine oberhalb 57° gelegene Temperatur wahrscheinlich, während die Kombination des neuen Doppelsulfats mit Loeweit Temperaturen von 60° und höher wahrscheinlich macht. Die von Kubierschky gefundene Kombination ist zuerst in dem Diagramm für 59,5° auf S. 56 enthalten.

In zweiter Linie hat die paragenetische Tabelle noch zu einer kleinen, mit Herrn Denison ausgeführten Untersuchung veranlaßt, die schon teilweise auf S. 38 erwähnt wurde, und aus welcher hervorgeht, daß bei 25° Astrakanit und Kainit sich gegenseitig ausschließen. In einer Sammlung Staßfurter Mineralien fand sich nun eine Stufe vor, angeblich eine Kombination von Astrakanit, Kainit und Chlornatrium, welche die obige Tabelle ausschließt. Nun liegen aber im Diagramm für 25° Astrakanit und Kainit einander so nahe (*W* und *V* in Fig. 12 auf Tafel I), daß von vornherein Zusammentreffen von Kainit und Astrakanit etwas ober- oder unterhalb 25° möglich erscheint. Diesbezüglich zeigte ein einfacher Versuch[2]) mit dem Differentialtensimeter, daß bei ansteigender Temperatur die Tensionen der beiden Lösungen (*V* und *W*) noch weiter auseinandergehen, während dann noch von 37° an Langbeinit letztere trennt. Unterhalb 25° ist aber das Eintreten der Paragenese ebenfalls ausgeschlossen, da dann eine Verwandlung unter Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:



$$2\,MgSO_4 . 7\,H_2O + MgK_2(SO_4)_2 4\,H_2O + 2\,NaCl$$
$$= 8\,H_2O + MgNa_2(SO_4)_2 4\,H_2O + 2\,MgSO_4 . KCl . 3\,H_2O$$

stattfinden müßte, während bekanntlich derartige Verwandlungen

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1902, S. 404. — [2]) Ibid. 1902, S. 281.

immer unter Wasseraufnahme erfolgen, falls sie durch Abkühlung veranlaßt werden. Bei näherer Untersuchung stellte sich dann auch heraus, daß die betreffende Mineralstufe nicht der angeblichen Kombination von Astrakanit und Kainit entsprach, und nach Privatmitteilung des Herrn Precht scheint dieselbe auch nicht aufzutreten.

Eine letzte Berücksichtigung verdient noch das Hartsalz (S. 42), bekanntlich eine Mischung von Steinsalz, Kieserit und Sylvin, welche sich bei Verarbeitung durch die verhältnismäßige Härte auszeichnet. Wie in der obigen Tabelle ersichtlich, tritt diese Paragenese erst oberhalb 72° auf. Sie ist, und darauf weist auch das natürliche Vorkommen hin, das Produkt einer sekundären Verwandlung der Mischung von Carnallit und Kieserit in der Carnallitregion. Diese sekundäre Verwandlung würde unterhalb 72° zu Kainit führen. Zu einigem Bedenken gibt diese Temperaturangabe Veranlassung, welche allgemeine Berücksichtigung verdient. Die Möglichkeit ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß die Zeit zur Ausbildung der Gleichgewichtslage gefehlt hat. Beim langsamen, primären Vorgang ist dies wohl kaum anders denkbar. Falls jedoch eine Mischung von Carnallit und Kieserit kurz mit Wasser behandelt wird, läßt sich denken, daß auch unterhalb 72° nur die Verwandlung des Carnallits in Sylvin sich vollzieht, während Kainit durch Verzögerung ausbleibt. Neulich wird jedoch von Precht mitgeteilt, daß auch primär die Mischung von Kieserit und Sylvin (neben Carnallit und Polyhalit) vorkommt. Das wäre also die höchste Temperaturandeutung, welche bis jetzt vorliegt. Sie deckt sich auffällig mit den S. 43 erwähnten, besonders von Kalescinsky durchgeführten direkten Messungen, welche in eintrocknenden Salinen auf Temperaturen von bis 70° hinweisen als Folge der Aufspeicherung von Sonnenwärme in den tieferen, salzreicheren Schichten der Lösung. Ihr höheres spezifisches Gewicht verhindert sie, trotz der höheren Temperatur, aufzusteigen, was bei Abwesenheit von Salz offenbar ges chehen würde

---

ZUR BILDUNG

DER

OZEANISCHEN SALZABLAGERUNGEN

VON

J. H. VAN 'T HOFF

ZWEITES HEFT

MIT 15 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1909

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

Einleitung 1

Arbeitsplan und Einteilung 6

Erster Teil. Die Calciumsalze 8

I. Die Chloride (Chlorcalcium und Tachhydrit) 8

II. Die calciumhaltigen Sulfate 12

A. Allgemeine Voruntersuchung 13

1. Gips und Anhydrit 13
2. Die calciumhaltigen Doppelsulfate 16
3. Die calciumhaltigen Tripelsulfate 20

B. Natürliches Vorkommen der calciumhaltigen Sulfate . . 23

1. Verhältnisse bei 25° 23
2. Verhältnisse bei 83° 28

III. Anwendungen 34

A. Künstliche Darstellung der Kalkmineralien 34

B. Temperaturbestimmung und Paragenese 37

C. Natürliche Bildung der Calciumformen 39

1. Eintrocknen des Meerwassers. Primäre Calciumformen 39
2. Sekundäre Calciumformen 43

Zweiter Teil. Die Borate 45

I. Die Natriumborate (Tinkal und oktaëdrischer Borax) 46

II. Die calciumhaltigen Borate 48

A. Boronatrocalcit und entsprechendes Tetrahydrat 48

1. Boronatrocalcit 48
2. Natriumcalciumborattetrahydrat 49

B. Die Calciumborate 50

1. Pandermit 50
2. Colemanit 53

C. Das Auftreten der calciumhaltigen Borate in den natürlichen Salzlagern 54

Seite
III. Die magnesiumhaltigen Borate 56
A. Kaliborit 56
B. Die Magnesiumborate 58
1. Pinnoit 59
2. Ascharit 60
C. Das Auftreten der magnesiumhaltigen Borate in den natürlichen Lösungen 63
IV. Anwendungen 65
A. Künstliche Mineralbildung 65
B. Temperaturbestimmung und Paragenese 69
C. Natürliche Bildung der Borate 73
1. Primäre Boratformen 73
2. Sekundäre Boratformen 73
Schlußwort 75
I. Kontrollarbeiten 76
II. Geologisch-mineralogische Aufgaben 79
A. Einengungsversuche 79
B. Sammlung von Paragenesen 79
C. Versuche unter Druck 81
III. Wissenschaftliche Ergänzungen 83
A. Revision der Arbeiten über Kaliummagnesiumsulfat . . 83
B. Calciumverbindungen 85
C. Borate 86
Sachregister zu Heft I und II 87

Einleitung.

Während das erste Heft dieses Werkchens die Verfolgung der Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium, soweit sie bei der natürlichen Salzbildung eine Rolle spielen, zusammenfaßte, ist dies Schlußheft den Calciumsalzen und Boraten gewidmet.

Einleitend möge zunächst noch auf den ersten Band zurückgegriffen werden, aus Veranlassung von seitdem erschienenen Untersuchungen, besonders denjenigen von Jänecke und Nacken.

In einer Reihe von Arbeiten[1]) hat Jänecke die Zusammensetzung der konstanten Lösungen umgerechnet, und zwar so, daß statt 1000 Mol. Wasser irgend eine andere sich auf die Salzmenge beziehende Zahl als Grundlage gewählt wurde. Besonders wenn man die Summe von Na_2SO_4, K_2Cl_2 und $MgCl_2$ (oder SO_4, K_2 und Mg) als 100 wählt, wird die graphische Darstellung durch ein Dreieck möglich, und die Kristallisationswege sind nunmehr streng gerade Linien, was bei der Darstellung in Band I nur annähernd der Fall war und kleine Abweichungen verursachte.

Von Nacken sind zwei Arbeiten erschienen[2]), deren erstere sich auch mit dem Glaserit beschäftigt, der seit Erscheinen des ersten Bandes mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen ist[3]). Danach liegt hier der interessante Fall eines Komplexes von wechselnder Zusammensetzung vor, derart daß die Änderung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 51 (1906), 132; 52 (1907), 358; 53 (1907), 319; 54 (1907), 319. Ausführlich behandelt in dem eben erschienenen Werk von Jänecke: Gesättigte Salzlösungen. — [2]) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1907; K. Ges. d. Wissensch. Göttingen 1907. — [3]) Gossner, Zeitschr. f. Krist. u. Min. 39 (1904), 155; van 't Hoff und Barschall, Zeitschr. f. phys. Chemie 56 (1906), 212.

nur eine einseitige ist und das Maximum an Kalium, unabhängig von der Temperatur, der Formel $K_3Na(SO_4)_2$ entspricht, während das Maximum an Natrium in weiten Grenzen differiert und mit der Temperatur ansteigt.

Bei Abfassung der in diesem zweiten Bande zusammengefaßten Untersuchungen bin ich wiederum in wertvoller Weise von Mitarbeitern unterstützt worden, unter denen wiederum in erster Linie Meyerhoffer zu erwähnen ist. Sein leider frühzeitiges Ableben hat ihn am völligen Abschluß dieser Arbeiten gehindert; jedoch war die Verfolgung der Calciumsalze noch unter seiner Mitwirkung erledigt, und auch an der Inangriffnahme der Borate konnte er sich noch beteiligen.

Ein glückliches Zusammentreffen war es, daß der Abschluß dieser Untersuchungen mit dem Inslebentreten eines neuen, sich daran anschließenden Unternehmens Hand in Hand ging. Gelegentlich des in Staßfurt abgehaltenen Kalitages [1]) wurde, wesentlich auf Initiative von den Herren Rinne und Precht, eine Durchforschung der Kalisalzlager auf breiterer Basis, chemisch-petrographisch-mineralogisch, angeregt und meinerseits nach Kräften unterstützt; die gedruckt vorliegende Grundlage dieses Unternehmens fand den Beifall der Versammlung, und eine sehr tatkräftige Unterstützung seitens des Kalisyndikats wurde von Herrn Schreiber in eventuelle Aussicht gestellt. Schon ein Jahr später, am dritten Kalitag in Hildesheim, konnte Herr Rinne [2]) mitteilen, daß dieses Unternehmen durch nunmehr erfolgte Zusagen des Kalisyndikats, der Königlich preußischen Akademie der Wissenschaften und des Vereins deutscher Ingenieure gesichert war. Die dadurch ermöglichte Organisation hat zur Gründung eines Verbandes von etwa hundert Mitgliedern geführt, unter dessen Auspizien die Untersuchungen ausgeführt werden, welche sich bisher auf etwa zwanzig belaufen [3]). Im Anschluß daran werde ich gelegentlich andeuten, wo noch Aufgaben vorliegen, die sich vielleicht lohnen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1906, S. 1158. — [2]) Ebendas. 1907, S. 1025. — [3]) Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten. Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1908, S. 436.

Die Abhandlungen, welche hier zusammenfassend dargestellt sind, seien zum Schluß erwähnt; dieselben sind, soweit nicht anders angegeben, in den Sitzungsberichten der Königlich preußischen Akademie der Wissenschaften erschienen.

I. Abhandlungen, Kalksalze betreffend.

1. Mit Kenrick, Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachhydrit. Sitzungsberichte 1897, S. 508.

2. Mit Chiaraviglio, Bildung von Glauberit bei 25°. Ebendas. 1899, S. 810.

3. Vater, Versuche über die Bildung des marinen Anhydrites. Ebendas. 1900, S. 269.

4. Mit Armstrong, Halbhydrat von schwefelsaurem Kalk. Ebendas. S. 559.

5. Basch, Darstellung des Polyhalit. Ebendas. S. 1084.

6. Mit Wilson, Bildung von Syngenit bei 25°. Ebendas. S. 1142.

7. Mit Hinrichsen und Weigert, Der lösliche Anhydrit. Ebendas. 1901, S. 570.

8. Mit Weigert, Auftreten des natürlichen Anhydrites bei 25°. Ebendas. S. 1140.

9. Basch, Darstellung und Bildungsverhältnisse des Polyhalit. Inaugural-Dissertation, Berlin 1901.

10. Armstrong, Halbhydrat von Calciumsulfat. Inaugural-Dissertation, Berlin 1901.

11. La formation de l'anhydrite naturelle et le rôle du temps dans les transformations chimiques. Arch. Néerland. 1901, p. 472.

12. Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Oldenburg 1901.

13. Weigert, Über Gips. Naturforscherversammlung, Hamburg 1901.

14. Mit Kenrick und Dawson, Bildung von Tachhydrit. Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 27.

15. Vortrag. Tonindustrie-Zeitung 1902, S. 38.

16. Über Gips. Zeitschr. f. Elektrochemie, April 1902.

17. Mit Armstrong, Hinrichsen, Weigert und Just, Gips und Anhydrit. Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 257.

18. Mit Just, Der hydraulische oder sogenannte Estrichgips. Sitzungsberichte 1903, S. 249.

19. Mit Farup, Auftreten der Kalksalze, Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25°. Ebendas. S. 1000.

20. Geiger, Darstellung des Krugits. Ebendas. 1904, S. 1123.

21. Geiger, Darstellung und Bildungsverhältnisse des Krugits. Inaugural-Dissertation, Berlin 1904.

22. Mit Voerman, Identität von Mamanit und Polyhalit. Sitzungsberichte 1904, S. 984.

23. Mit Lichtenstein, Existenzgrenze von Tachhydrit. Ebendas. 1905, S. 232.

24. Mit Voerman und Blasdale, Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfats. Ebendas. S. 305.

25. Die Bildung von Glauberit. Ebendas. S. 478.

26. Mit Blasdale, Calciumgehalt der konstanten Lösungen bei 25°. Ebendas. S. 712.

27. Mit d'Ans, Existenzgrenze von Tachhydrit bei 83°. Ebendas. S. 913.

28. Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Zeitschr. f. anorg. Chemie (47) 1905, S. 244.

29. Mit Farup und d'Ans, Anhydrit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachhydrit. Sitzungsberichte 1906, S. 218.

30. Mit d'Ans, Polyhalit und Krugit bei 83°. Ebendas. S. 412.

II. Abhandlungen, Borate betreffend.

1. Mit Bruni, Darstellung von Pinnoit. Sitzungsberichte 1902, S. 805.

2. Die künstliche Darstellung von Kaliborit. Ebendas. S. 1008.

3. Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung. Ebendas. 1904, S. 935.

4. Mit Blasdale, Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax. Ebendas. 1905, S. 1086.

5. Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat und die künstliche Darstellung von Pandermit. Ebendas. 1906, S. 566.

6. Mit Behn, Die gegenseitige Verwandlung der Calciumborate. Ebendas. S. 653.

7. Mit Meyerhoffer, Kristallisierte Calciumborate. Lieben-Festschrift 1906, S. 232.

8. Künstliche Darstellung von Colemanit. Sitzungsberichte 1906, S. 689.

9. Franklandit und eine neue, dem Boronatrocalcit verwandte Verbindung. Ebendas. 1907, S. 301.

10. Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit. Ebendas. S. 652.

Arbeitsplan und Einteilung.

Die Untersuchung, welche sich auf die Calciumsalze und Borate bezieht, hat einen wesentlich anderen Charakter als diejenige, welche im ersten Band zusammenfassend beschrieben ist.

Im ersten Band handelte es sich um wasserlösliche Salze, welche die Hauptmasse der Salzlager bilden; die Aufgabe war demnach Feststellung der Zusammensetzung der sogenannten konstanten Lösungen bei den extremen Temperaturen von 25° und 83°; 55 Lösungen waren es im ganzen. Dazu waren die zwischen beiden Extremen sich abspielenden Umwandlungserscheinungen der Natur und der Temperatur nach zu ermitteln, was weitere 23 Bestimmungen bedeutete. Eine geeignete Aufgabe für den oben genannten Verband wäre vielleicht die Nachprüfung dieser Fundamentalwerte, sowie die Neubestimmung der 23 Lösungen bei der Umwandlungstemperatur mit einheitlichem Material nach einheitlicher Methode. Dasselbe ist allerdings schon im vorliegenden angestrebt, jetzt aber viel leichter und sicherer erreichbar.

In diesem zweiten Band handelt es sich mehr um die Leitmineralien, welche in Form von Calciumsalzen und Boraten, in verhältnismäßig kleiner Menge, der Hauptmasse ein Merkmal aufprägen. Als durchweg wenig löslich beeinflussen sie die Zusammensetzung der konstanten Lösungen nur wenig, und damit treten in diesem Bande die Löslichkeitsbestimmungen in den Hintergrund; nur die Chloride beim Calcium und die Natriumsalze bei der Borsäure stellen sich diesbezüglich anders. Hauptsache wird jetzt das Aufsuchen der (nunmehr nach Zusammensetzung bekannten) Lösungen, aus denen sich ein gegebenes Calciumsalz oder Borat bilden kann und schließlich bilden muß; die wesentliche Aufgabe wird damit, die Verzögerung zu besiegen, welche

dem Auftreten der betreffenden Verbindungen im Wege steht; bei den Calciumsalzen ist dies ein recht unerfreuliches Moment, mit den Boraten verhält es sich noch weit schlimmer.

Mit dieser Verzögerung hängt zusammen, daß bei Anfang dieser Arbeiten für die betreffenden Calciumsalze und Borate nur zum kleinen Teil der allererste Schritt, die künstliche Darstellung, getan war; und dann gebot dieselbe auch, vor Lösung des Hauptproblems, den zweiten Schritt zu tun und die Bildungsverhältnisse in den einfachsten Fällen zu verfolgen. Erst danach konnte zur eigentlichen Frage des natürlichen Vorkommens geschritten werden, aber auch dann war öfters die Behandlung nur auf indirektem Wege möglich, und so ist der Inhalt dieses Schlußbandes vom ersten nicht nur verschieden durch das Ziel, sondern auch durch die Methodik, welche öfters von Fall zu Fall den besonderen Verhältnissen anzupassen war.

Die Einteilung ist, wesentlich durch den Anstieg der hiermit angedeuteten Schwierigkeit der Aufgabe bedingt, folgende gewesen:

Erster Teil. Die Calciumsalze.

I. Die Chloride (Chlorcalcium und Tachhydrit).

II. Die Sulfate (Gips, Anhydrit, Glauberit, Syngenit, Pentasulfat, Polyhalit und Krugit).

III. Anwendungen.

Zweiter Teil. Die Borate.

I. Die Natriumborate (Tinkal und oktaedrischer Borax).

II. Die calciumhaltigen Borate (Boronatrocalcit, dessen Tetrahydrat, Pandermit und Colemanit).

III. Die magnesiumhaltigen Borate (Kaliborit, Pinnoit, Ascharit, Boracit und Sulfoborit).

IV. Anwendungen.

In einem Anhang ist dann der Einfluß von Druck auf die Verzögerung erörtert.

Schließlich sei bemerkt, daß bei Verfolgung der natürlichen Verhältnisse immer mit Sättigung an Chlornatrium gerechnet ist, während bei der ansteigenden Komplikation der Aufgabe die graphische Darstellung durchwegs mit Hilfe des rechtwinkeligen Schemas gegeben ist, das im ersten Band beschrieben wurde.

Erster Teil.

Die Calciumsalze.

I. Die Chloride (Chlorcalcium und Tachhydrit).

Wiewohl in den Salzlagern bisher als Calciumchloridform nur Tachhydrit, $CaMg_2Cl_6 . 12 H_2O$, aufgefunden ist, sei hier auch das Calciumchlorid selbst berücksichtigt, weil dasselbe in Lösung natürlich auftritt und dessen Mitaufnahme dem ganzen Bild erst die genügende Abrundung gibt.

Die Voraufgaben waren in diesem Falle bis einschließlich der künstlichen Darstellung von Tachhydrit [1]) gelöst, und für die Existenzbedingungen des Chlorcalciums und dessen Hydrate lag, wie bekannt, die Untersuchung von Roozeboom vor [2]). Aus derselben ist zu entnehmen, daß bis 29,4° das Hexahydrat $CaCl_2 . 6 H_2O$ die stabile Form ist, welche oberhalb dieser Temperatur von Tetrahydrat verdrängt wird, das seinerseits bei 38,4° dem Bihydrat Platz macht, welches nun bis zu unserer oberen Grenze 83° die stabile Form bleibt. Die Löslichkeiten entsprechen bei den gewählten extremen Temperaturen:

25° ($CaCl_2 . 6 H_2O$) 1000 H_2O 133 $CaCl_2$ (*M*, Fig. 2),
83° ($CaCl_2 . 2 H_2O$) 1000 H_2O 239 $CaCl_2$ (*M*, Fig. 2).

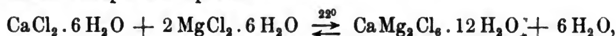
Durch Anwesenheit von Chlornatrium werden diese Daten nicht wesentlich beeinflußt, da dasselbe von diesen an Chlorcalcium gesättigten Lösungen kaum aufgenommen wird, und so bleiben auch die Umwandlungstemperaturen (29,4° und 38,4°) ziemlich unbeeinflußt.

Die Bildungsverhältnisse von Tachhydrit lagen dagegen noch im Dunkeln und wurden zunächst verfolgt [3]). Als wesentliches

---

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 98, 261. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 31; Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1897, S. 514. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 27.

Resultat ergab sich dabei, daß genannte Verbindung sich bei 22° aus Calcium- und Magnesiumchlorid bildet und sich unterhalb dieser Temperatur spaltet:



$$CaCl_2 . 6\,H_2O + 2\,MgCl_2 . 6\,H_2O \overset{22^0}{\rightleftarrows} CaMg_2Cl_6 . 12\,H_2O + 6\,H_2O,$$

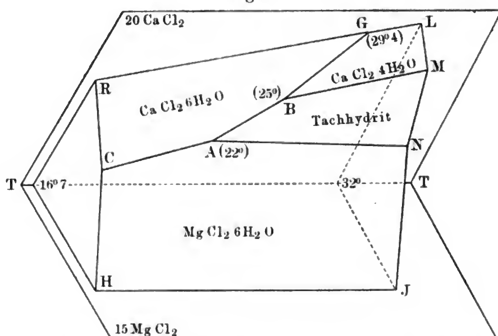
die sich bildende Lösung hat dabei die Zusammensetzung:



$$1000\,H_2O \quad 92{,}5\,CaCl_2 \quad 49\,MgCl_2.$$

Die folgende Fig. 1 gibt die Zusammenstellung der auf Tachhydrit, Chlorcalcium und Magnesiumchlorid bezüglichen Daten

Fig. 1.



in der Umgegend der Umwandlungstemperatur *A*, in denen die drei Sättigungsfelder für obengenannte Salze sich treffen. Auch das Auftreten des Calciumchloridtetrahydrats ist aus dieser Figur ersichtlich.

Hiermit ist zugleich die Darstellung von Tachhydrit auf sichere Grundlage gebracht. Zunächst ist natürlich oberhalb 22° zu arbeiten, da sonst nur die Einzelchloride sich ausscheiden; dann aber wird eine Lösung, die in theoretischer Menge die Chloride enthält [1]), nicht Tachhydrit, sondern Magnesiumchlorid ausscheiden; es ist also mit Überschuß von Chlorcalcium zu arbeiten, dessen Betrag sich aus obigen Daten ergibt; daraus läßt sich

[1]) In Fig. 2 sichtbar als Eckpunkt ohne Buchstabe.

übrigens genau berechnen, was in der Wärme an Einzelchloriden zu lösen ist, um bis oberhalb 22° reinen Tachhydrit zu erhalten.

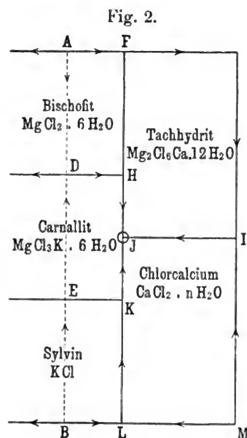
Oberhalb der Umwandlungstemperatur existieren zwei an Tachhydrit und bzw. Chlorcalcium oder Magnesiumchlorid gesättigte Lösungen [1]), welche bei den Grenztemperaturen 25° und 83° folgende Zusammensetzung haben, in Molekülen auf 1000 H_2O:

25° ($CaCl_2 . 6 H_2O$) 122 $CaCl_2$ 35,5 $MgCl_2$ (*I*, Fig. 2),
83° ($CaCl_2 . 2 H_2O$) 239 $CaCl_2$ 0,5 [2]) $MgCl_2$ (*I*, Fig. 2),
25° ($MgCl_2 . 6 H_2O$) 91 $CaCl_2$ 51,5 $MgCl_2$ (*F*, Fig. 2);
83° ($MgCl_2 . 6 H_2O$) 141 $CaCl_2$ 45,5 $MgCl_2$ (*F*, Fig. 2).

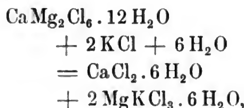
Durch Anwesenheit von Chlornatrium werden diese Daten noch weniger beeinflußt als die, welche sich auf Chlorcalcium allein bezogen.

Es stellt sich nunmehr die Aufgabe, obige Daten graphisch einzutragen und dieselben dadurch mit den früheren zu verknüpfen. Hierzu eignet sich die rechtwinklige Darstellung, welche im ersten Band für 25° und 83° bzw. durch die Figuren 13, S. 37, und 27, S. 57, gegeben ist. Der davon in Betracht kommende Teil (rechts) erweitert sich dann zu Fig. 2.

Fig. 2.



Einige Neubestimmungen waren dazu nötig, vor allem die Feststellung, daß Tachhydrit und Sylvin nicht nebeneinander in Berührung mit Lösung existieren können, sondern sich zersetzen nach folgender Gleichung:



$$CaMg_2Cl_6 . 12 H_2O + 2 KCl + 6 H_2O = CaCl_2 . 6 H_2O + 2 MgKCl_3 . 6 H_2O,$$

[1]) Die Rührgefäße waren wie in Fig. 1 (Bd. I), nur war oben eine seitliche Öffnung angebracht, um, ohne den Rührer herauszunehmen, eine kleine Probe auspipettieren zu können. — [2]) Ganz geringe Mengen.

was der bekannten Tatsache entspricht, daß Chlorkalium mehr zur Doppelsalzbildung neigt als Chlorcalcium und also letzteres verdrängt. Damit beschränkt sich die Zahl der in Betracht kommenden konstanten Lösungen auf folgende [1]):

Sättigung an Chlornatrium und:	Temperatur	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.			Fig. 2
		$CaCl_2$	$MgCl_2$	K_2Cl_2	
$CaCl_2 . 6 H_2O$, Chlorkalium	25°	146	—	11	*L*
$CaCl_2 . 2 H_2O$, „	83°	249	—	11	*L*
Chlormagnesium, Tachhydrit, Carnallit	25°	91	51,5	0,5	*H*
„ „ „	83°	141	45,5	0,5	*H*
$CaCl_2 . 6 H_2O$, „ „	25°	122	34,5	2	*J*
$CaCl_2 . 2 H_2O$, „ „	83°	239	0,5	0,5	*J*
$CaCl_2 . 6 H_2O$, Carnallit, Chlorkalium .	25°	142	5	9,5	*K*
$CaCl_2 . 2 H_2O$, „ „ .	83°	216	27	10,5	*K*

Die geringen Mengen Chlornatrium sind als unwesentlich fortgelassen, und auch sonst bedeutet die Mindestzahl 0,5 (bei Abrundung auf halbe Moleküle), daß nur mit unwesentlichen Mengen zu rechnen ist.

Das Diagramm, Fig. 2, enthält nun sämtliche auf Tachhydrit und Chlorcalcium sich beziehende Daten; dasselbe ist von den früheren, für die Chloride und Sulfate von Natrium, Kalium und Magnesium angegebenen durch die Linie *AB* getrennt; rechts davon tritt in den Lösungen Chlorcalcium in ansteigender Menge auf, ist m. a. W. $Ca > SO_4$, während links nur unwesentliche Mengen vorhanden sind ($Ca < SO_4$); in der Grenzlinie selbst ist Äquivalenz zwischen Calcium- und SO_4-Ionen.

Der Kristallisationsgang ist in der im ersten Bande angegebenen Weise abgeleitet, und der Kristallisationsendpunkt für sämtliche Lösungen rechts von *AB* liegt in *J*, d. h. dort trocknen schließlich alle unter Bildung von Tachhydrit, Carnallit, Chlorcalcium und Chlornatrium ein; drei Kristallisationsbahnen führen zu diesem Endpunkt, welche bzw. von *D*, *L* und *I* ausgehen.

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 252.

Zu bemerken ist schließlich, daß die Fig. 2 sowohl für 25° wie für 83° die Verhältnisse wiedergibt; nur ist für Chlorcalcium die verschiedene Hydratform zu berücksichtigen; die wasserärmeren Formen treten zunächst im Endpunkt *J* (bei kleinster Tension) auf und überziehen das Chlorcalciumfeld allmählich bis in *M*; bei 25° tritt wesentlich das Hexahydrat auf, jedoch ist schon von 24,8° an das Tetrahydrat in *J* erschienen; oberhalb 38,4°, also auch bei 83° ist nur mit Bihydrat zu rechnen.

Auf die Bildung und das natürliche Vorkommen von Tachhydrit ist später einzugehen.

II. Die calciumhaltigen Sulfate.

Die in den natürlichen Salzbildungen vorkommenden calciumhaltigen Sulfate sind bekanntlich:

1. Anhydrit, $CaSO_4$,
2. Gips, $CaSO_4 . 2H_2O$,
3. Glauberit, $CaNa_2(SO_4)_2$,
4. Syngenit, $CaK_2(SO_4)_2H_2O$,
5. Polyhalit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 2H_2O$ und
6. Krugit, $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 2H_2O$.

Der als selbständiges Sulfat beschriebene Mamanit hat sich als Polyhalit herausgestellt[1]); dagegen ist eine neue Verbindung aufgetaucht, die, wiewohl nicht als Mineral gefunden, doch als solches vorkommen könnte. Es ist ein Pentacalciumkaliumsulfat der Formel $Ca_5K_2(SO_2)_6H_2O$[2]).

Die Bearbeitung dieser Mineralgruppe stieß auf Schwierigkeiten, die wesentlich durch Verzögerung in der Bildung und Rückverwandlung veranlaßt sind, und so war durchweg ein vorhergehendes Studium des Verhaltens in den einfachsten Umständen nötig, bevor das natürliche Vorkommen sich verfolgen ließ. Das Resultat dieser Voruntersuchung sei demnach zunächst erwähnt.

---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 305: auch Wattevillit fällt als saures Salz fort. — [2]) Ebendaselbst 1904, S. 935.

A. Allgemeine Voruntersuchung.

1. Gips und Anhydrit.

Die Verzögerung scheint in vieler Hinsicht durch die sogenannte mittlere Valenz bedingt zu werden, welche für Gips, $CaSO_4 . 2H_2O$, sich derart berechnet, daß im Zähler für Ca und SO_4 je zwei, für H_2O vier funktioniert, im Nenner für erstere beiden eins, für letzteres drei, also $\frac{2+2+8}{1+1+6} = 1{,}5$, während sich für Anhydrit die Zahl 2 ergibt. Dementsprechend waren bei der Untersuchung des Anhydrits mehr Schwierigkeiten zu erwarten als beim hartnäckigsten der im ersten Bande behandelten Gruppe, beim Langbeinit $Mg_2K_2(SO_4)_3$ mit 1,7, sich zeigten. Dies hat sich in vollstem Maße bestätigt. Der künstlichen Darstellung von Anhydrit steht dies zwar nicht wesentlich im Wege, da derselbe als wasserfrei bei beliebig hohen Temperaturen noch entstehen kann und dann bekanntlich die Verzögerung abnimmt. Nichtsdestoweniger liegen zwischen Gips und Anhydrit, der sich daraus durch Erhitzen herstellen läßt, zwei Zwischenstufen, die, wiewohl metastabil, infolge der Verzögerung einen derartig beständigen Charakter haben, daß sie als Stuckgips und Estrichgips eine weitgehende Verwendung finden. Darüber mögen also zunächst ein paar Worte folgen.

Der Stuckgips[1]) ist ein der Formel $(CaSO_4)_2H_2O$, also dem Syngenit entsprechendes niederes Hydrat, das aus dem Gips durch sogenanntes Kochen entsteht. Es handelt sich dabei um eine umkehrbare Verwandlung:



$$2CaSO_4 . 2H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2H_2O + 3H_2O$$

mit 107° als Umwandlungstemperatur, die sich jedoch nur im geschlossenen Gefäß scharf verfolgen läßt wegen der sonst eintretenden Verflüchtigung des Wassers, die beim technischen Betrieb sich wie Aufkochen zeigt. Die Rückverwandlung in Gips

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1899, S. 599; Armstrong, Halbhydrat von Calciumsulfat. Inaugural-Dissertation, Berlin 1901.

ist bekanntlich das sogenannte Abbinden. Für den Zweck hier ist wesentlich, daß dieses niedere Hydrat metastabil ist und sich schließlich in eine Mischung von Gips und Anhydrit verwandelt, allerdings erst nach längerer Zeit in merkbarer Weise; damit in Einklang fehlt in der Natur zwischen Anhydrit und Gips dies niedere Hydrat, und beide liegen ohne jedes Zwischenprodukt unmittelbar aneinander [1]).

Der Estrichgips [2]) entsteht bei höherem Erhitzen, sogenanntem Brennen, des Gipses; derselbe ist anhydrisch und ein Mittelding zwischen dem sogenannten löslichen [3]) und natürlichen Anhydrit. Löslicher Anhydrit bildet sich durch Entwässern von Gips bei möglichst niederer Temperatur schon unterhalb 100°; derselbe bindet noch leichter ab als Stuckgips, ist ebenfalls metastabil und verliert durch allmählich höheres Erhitzen die Abbindefähigkeit stufenweise; das entstandene Abhärtungsprodukt gewinnt dabei jedoch an Festigkeit. Das Endglied bildet ein dem natürlichen Anhydrit entsprechendes Produkt, das zur Wasseraufnahme sehr lange Zeit braucht. Der Estrichgips ist wohl die für die Praxis meist geeignete Zwischenstufe, welche ohne allzulange Abbindezeit ein genügend festes Abbindeprodukt liefert.

Bei der natürlichen Salzbildung hat man somit nur mit Gips und Anhydrit zu tun, und das jeweilige Auftreten des einen oder anderen ist durch die Maximaltension des Kristallwassers in Gips bei der Anhydritbildung bedingt, in der Weise, daß aus Lösungen mit kleinerer Tension Anhydrit, aus den anderen Gips sich ausscheidet. So ist dann diese Kristallwassertension bestimmt [4]).

Bei dieser Bestimmung zeigt sich nun die mehrfach erwähnte Verzögerung darin, daß die Maximaltension sich äußerst langsam einstellt; dieselbe wurde deshalb zunächst nur indirekt ermittelt und dann bei der direkten Bestimmung die Tensionseinstellung

---

[1]) In einer neulich erschienenen Arbeit von de Forcrand, Bull. Soc. chim. (3) 35, 1150, werden zwei Formen von Halbhydrat beschrieben, deren kritische Verfolgung vielleicht eine geeignete Verbandsaufgabe bilden würde. — [2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1903, S. 249. v. Glasenapp, Tonind.-Ztg. 1908, S. 1148, 1197, 1230. — [3]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1901, S. 570. — [4]) Ebendas. 1901, S. 1140.

durch einen Kunstgriff beschleunigt. Für all diese Versuche ist wesentlich, daß als Gips die feinfaserige Form benutzt wird, welche durch Hydratation von Halbhydrat (am besten Alabastergips) mit großem Wasserüberschuß erhalten wird; sonst bekommt man die Anhydritbildung überhaupt nicht zu sehen.

Um über den ungefähren Wert der gesuchten Maximaltension ins klare zu kommen, wurde die gegenseitige Verwandlung von Gips und Anhydrit, mit einem geeigneten Salze gemischt, im Dilatometer beobachtet. Bei der so ermittelten Umwandlungstemperatur hat das Kristallwasser in Gips dieselbe Tension wie die gesättigte Lösung des beigemischten Salzes, welche sich im Tensimeter bestimmen läßt. So wurde mit Chlornatrium die betreffende Temperatur auf 30° und die hinzugehörige Tension auf 24 mm ermittelt. Bei Natriumbromat waren die betreffenden Werte 50° und 82,4 mm.

Dann wurde eine direkte Tensionsbestimmung bei 45° gemacht, die trotz der begünstigenden Momente mehrere Monate in Anspruch nahm. Abgebundener Alabastergips wurde mit einer kleinen (berechneten) Chlornatriummenge gemischt, so daß sich bei der Anhydritbildung eine ungesättigte Lösung bilden konnte, die sich mit Gips und Anhydrit im Tensionsgleichgewicht hielt. Durch vorheriges Erwärmen oberhalb 45° wurde in einem von zwei Tensimetern (nach Bremer-Frowein, Heft I, S. 28) die Tension ein paar Millimeter oberhalb des berechneten Wertes 61,4 mm gebracht, im anderen nicht weit unterhalb. Bei 45° näherten sich nun diese Tensionen allmählich mit einem schließlichen Mittelwert von 60,6 mm.

Um aus dieser Angabe auch die entsprechenden für andere Temperaturen abzuleiten, wurde die Beziehung:

$$\frac{d\,l\,p_g}{d\,T} = \frac{q_g}{2\,T^2}$$

benutzt, in der p_g die Tension bei der absoluten Temperatur T, q_g die Hydratationswärme eines Kilogrammmoleküls (18 kg) Wasserdampf mit Anhydrit zu Gips bedeutet.

Bei Hinzuziehung der entsprechenden Formel für Wasser:

$$\frac{dl p_w}{dT} = \frac{q_w}{2T^2}$$

entsteht:

$$\frac{dl p_g - dl p_w}{dT} = \frac{q_g - q_w}{2T^2} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q die Hydrationswärme für 18 kg flüssiges Wasser bei Bindung mit Anhydrit zu Gips. Dieselbe wurde durch de Forcrand[1]) auf 1805 bestimmt, was für gewöhnliche Logarithmen:

$$2{,}303 \frac{d \log p_g - d \log p_w}{dT} = \frac{1805}{2T^2}$$

und nach Integration:

$$\log p_g = \log p_w - \frac{392}{T} + A$$

ergibt. Wird hierin bei $T = 273 + 45$, $p_g = 60{,}6$, $p_w = 71{,}5$ genommen, so ist:

$$A = 1{,}1609.$$

Daraus geht hervor, daß die Umwandlungstemperatur (bei der p_g und p_w gleich werden) unweit 65° C liegt ($T = 338$).

Die Grenze zwischen Gips und Anhydrit, durch die Tension p_g bedingt, entspricht also:

$$\log p_g = \log p_w - \frac{392}{T} + 1{,}1609,$$

welche Formel nachher Anwendung finden wird, zumal bei Bestimmung der Tension für 25°.

2. Die calciumhaltigen Doppelsulfate.

Die Voruntersuchung, welche sich nach Verfolgung des Calciumsulfats selbst als wünschenswert erwies, war diejenige der Doppelverbindungen mit Natriumsulfat, Glauberit, und mit Kaliumsulfat, Syngenit und Kaliumpentacalciumsulfat.

---

[1]) Bull. Soc. chim. (3) 35, 1150.

Glauberit, $CaNa_2(SO_4)_2$. Die natürlich vorkommende Doppelverbindung von Calcium- und Natriumsulfat, der Glauberit, bietet der Untersuchung weniger Schwierigkeit als Anhydrit, entsprechend der kleineren Mittelvalenz $\frac{2+2+4}{1+2+2} = 1{,}6$. So war denn auch bei Anfang dieser Arbeiten der betreffende Körper schon von Fritzsche[1]) künstlich erhalten, und auch die Bildungstemperatur ließ sich direkt (thermometrisch) feststellen, auf 29°, als Umwandlungspunkt im umkehrbaren Vorgang[2]):



$$CaSO_4 . 2H_2O + Na_2SO_4 . 10H_2O \rightleftarrows CaNa_2(SO_4)_2 + 12H_2O.$$

Die sich dabei bildende Lösung ist praktisch eine bei 29° gesättigte Glaubersalzlösung $1000\,H_2O\ 36\,Na_2SO_4$; die Verzögerung äußerte sich nur in der vorübergehenden Bildung eines Zwischenproduktes, das Natriumsyngenit $CaNa_2(SO_4)_2H_2O$ sein könnte, wiewohl Fritzsche dasselbe als Bihydrat beschrieb. Für spätere Verwendung ist wichtig, beizufügen, daß diese Umwandlungstemperatur durch Chlornatrium auf 14,6° herabgedrückt wird.

Die Bedingung für die direkte Darstellung aus den Komponenten ist hiernach gegeben durch die untere Temperaturgrenze von 29°. Die Anwesenheit von Chlornatrium drückt diese Temperatur herab und vermindert die zur Glauberitbildung notwendige Konzentration des nicht so leicht zu entfernenden Glaubersalzes, erlaubt auch die Kontrolle der Mutterlaugenentfernung; so wurden zur Darstellung (wie aus nachher zu erwähnenden Daten hervorgeht) beispielsweise 53 g anhydrisches Chlorcalcium und 346 g Glaubersalz in je einem halben Liter Wasser gelöst und nach Zusammengießen bei 100° bis zur vollständigen Glauberitbildung erhitzt; die Mutterlauge wird durch Absaugen und successive Behandlung mit 20 proz. und 96 proz. Alkohol entfernt.

Die kaliumhaltigen Doppelsulfate des Calciums. Von den Doppelsalzen mit Kaliumsulfat sind zwei zu berücksichtigen, der natürlich aufgefundene Syngenit $CaK_2(SO_4)_2H_2O$ und ein noch nicht als Mineral gefundenes Kaliumpentacalciumsulfat $Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O$, das als Naturprodukt jedoch vorkommen könnte.

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1850, S. 298. — [2]) Sitzungsber. der Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 478.

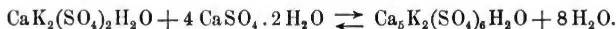
Der Syngenit bietet, entsprechend der noch kleineren Mittelvalenz als bei Glauberit, der Untersuchung keine Schwierigkeit. Künstlich wurde derselbe schon vor längerer Zeit erhalten[1]). Entsprechend der größeren Neigung von Kalium zur Doppelsalzbildung wird auch Syngenit von Wasser noch nicht einmal bei der kryohydratischen Temperatur gespalten, sondern nur teilweise zerlegt unter Bildung einer verdünnten Kaliumsulfatlösung. Bei 25° entspricht dieselbe:



$$1000\,H_2O\ \ 3{,}3\,K_2SO_4.$$

Damit sind auch die Bedingungen zur Darstellung aus den Sulfaten gegeben. Wird noch Chlornatrium hinzugezogen, so liefern (wie aus nachher zu erwähnenden Daten hervorgeht) z. B. 120 g K_2SO_4, in einem Liter, und 10 g anhydrisches Chlorcalcium, in 100 ccm Wasser gelöst, ein gutes Produkt[2]). Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Syngenitbildung, und die Mutterlauge kann wie beim Glauberit entfernt werden.

Das Pentasulfat $Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O$[3]) mit der ziemlich hohen Mittelvalenz $\frac{10+2+12+4}{5+2+6+3} = 1{,}75$ ist nicht so leicht in der Handhabung. Dasselbe entsteht aus Syngenit und Gips nach einer umkehrbaren Verwandlung[4]):



$$CaK_2(SO_4)_2H_2O + 4\,CaSO_4 . 2\,H_2O \rightleftarrows Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O + 8\,H_2O.$$

Die Umkehr läßt sich jedoch nur indirekt, allerdings sehr scharf, auf 31,8° feststellen als Temperatur, bei der die Löslichkeiten von Pentasulfat-gips und Pentasulfat-syngenit gleich werden, was sich im Bremer-Froweinschen Differentialtensimeter als Tensionsschnittpunkt zeigt. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Lösung:



$$1000\,H_2O\ \ 3{,}7\,K_2SO_4$$

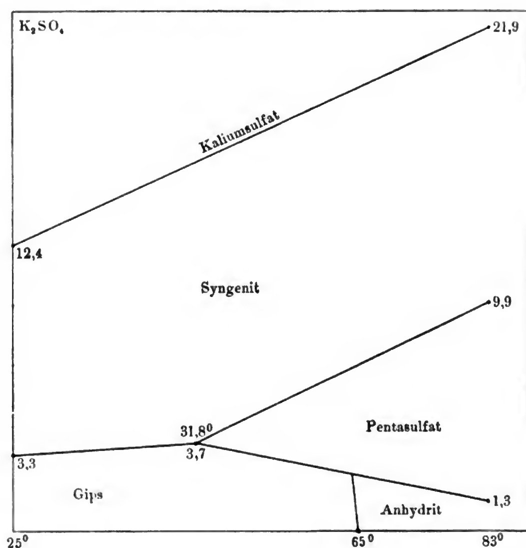
gibt genügende Andeutung für die Darstellung. Ein geeignetes Produkt entsteht, wenn 20 g präzipitierter Gips bei 100° während

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1850, S. 298. — [2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1900, S. 1142. — [3]) Ebendas. 1904, S. 935. — [4]) Ebendas. 1905, S. 305.

ein bis zwei Tagen mit 160 g 5prozentiger Kaliumsulfatlösung behandelt werden.

Einen einfachen Überblick über die auf dem Gebiete der Kaliumcalciumsulfate gesammelten Daten, welche Lösungen betreffen, die wesentlich Kaliumsulfat enthalten, bekommt man, wenn letzteres auf eine Achse, die Temperatur auf die andere ab-

Fig. 3.



gemessen wird. Die auf 1000 H_2O vorkommende Menge Kaliumsulfat ist in Molekülen angegeben; Fig. 3 ist ohne weiteres klar: sie läßt vermuten, daß bei hoher Temperatur Syngenit sich in Kaliumsulfat und Pentacalciumsulfat spalten wird.

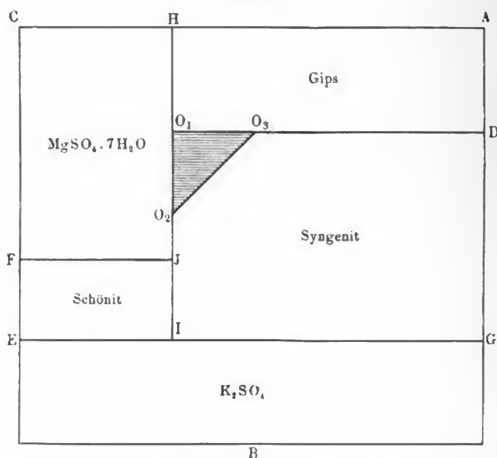
Für das natürliche Vorkommen ist wichtig, beizufügen, daß Chlornatrium die Bildungstemperatur von Pentasulfat auf —2,2° herabdrückt.

3. Die calciumhaltigen Tripelsulfate.

Als Tripelsulfate des Calciums sind die beiden natürlich vorkommenden, Polyhalit $Ca_2MgK_2(SO_4)_4\,2\,H_2O$ und Krugit $Ca_4MgK_2(SO_4)_6\,2\,H_2O$ zu berücksichtigen, die, wie Syngenit und Pentasulfat, nur durch Mehrgehalt von $CaSO_4$ in letzterem voneinander abweichen.

Im einfachsten Falle, bei den drei Sulfaten selbst, sind die Verhältnisse zunächst bei 25° verfolgt[1]). Das Resultat dieser Untersuchung ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Fig. 4.



Der Polyhalit ist durch das gestrichelte Feld angedeutet.

Die darin enthaltenen konstanten Lösungen sind mit den auf $1000\,H_2O$ berechneten Sulfatmengen in Molekülen in nebenstehender Tabelle angegeben.

Das kleine Gebiet von Polyhalit läßt vermuten, daß derselbe

[1]) Basch, Darstellung und Bildungsverhältnisse des Polyhalit. Inaugural-Dissertation. Berlin 1901.

Sättigung an	Auf 1000 Mol. H_2O in Molekülen:		
	K_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$
A. $CaSO_4 . 2H_2O$	—	—	0,35
B. K_2SO_4	12	—	—
C. $MgSO_4 . 7H_2O$	—	54,8	—
D. Gips, Syngenit	3,3	—	0,25
E. K_2SO_4, Schönit	16	22	—
F. $MgSO_4 . 7H_2O$, Schönit	5,3	58,3	—
G. K_2SO_4, Syngenit	12	—	—
H. $MgSO_4 . 7H_2O$, Gips	—	54,8	—
I. K_2SO_4, Schönit, Syngenit	16	22	—
J. $MgSO_4 . 7H_2O$, Schönit, Syngenit	5,3	58,3	—
O_1. Polyhalit, $MgSO_4 . 7H_2O$, Gips	3,6	55,7	—
O_2. Polyhalit, $MgSO_4 . 7H_2O$, Syngenit	5,1	58,1	—
O_3. Polyhalit, Syngenit, Gips	3,5	56,7	—

nicht weit unterhalb 25° in Gips, Syngenit und Magnesiumsulfat zerfällt, was zu prüfen wäre.

Wichtig bei diesen Bestimmungen war, daß die Einstellung der Polyhalitsättigung durch Schütteln verzögert wird, weil wohl die aufeinander wirkenden Sulfate, Gips und Syngenit, wenig löslich sind und durch Rühren voneinander entfernt werden.

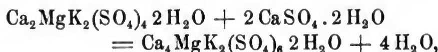
Für die Darstellung von Polyhalit[1]) geht hieraus hervor, daß eine Lösung, welche dem Mittel von O_1, O_2 und O_3 entspricht[2]):



$$1000\,H_2O \quad 4\,K_2SO_4 \quad 57\,MgSO_4,$$

sich dazu eignet; tatsächlich bildet sich hierin beim Erwärmen aus den Bestandteilen im richtigen Verhältnis Polyhalit.

Bei höherer Temperatur treten in diesem Schema Pentasulfat und Krugit auf; ersteres nach früherem schon unterhalb 31,8°. Bei welcher Temperatur sich Krugit aus Polyhalit und Gips bildet:



$$Ca_2MgK_2(SO_4)_4\,2H_2O + 2\,CaSO_4 . 2H_2O$$
$$= Ca_4MgK_2(SO_4)_6\,2H_2O + 4\,H_2O,$$

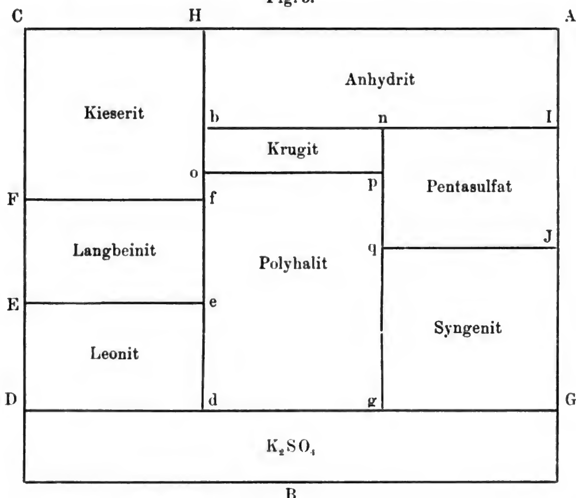
wurde nicht festgestellt[2]); die hier vorliegende Verzögerung, welche

[1]) Siehe auch d'Ans, Berl. Ber. 41, 1778. — [2]) Hier liegt vielleicht eine geeignete, allerdings schwierige Verbandsaufgabe vor.

der größeren Mittelvalenz von Krugit $\frac{8+2+2+12+8}{4+1+2+6+6}$ $= 1{,}68$ entspricht, gestaltet diese Aufgabe zu einer wenig leichten; allerdings muß die Temperatur unterhalb 60° liegen, bei der Gips allein schon sein Kristallwasser abgibt.

Genau verfolgt wurden die Verhältnisse bei 83° [1]), und das Resultat enthält Fig. 5.

Fig. 5.



Das Magnesiumsulfatheptahydrat ist durch Kieserit, $MgSO_4 . H_2O$; Schönit, $MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O$, durch Leonit, $MgK_2(SO_4)_2\,4\,H_2O$, und Langbeinit, $Mg_2K_2(SO_4)_3$; Gips durch Anhydrit ersetzt. Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen, unter Fortlassung des Calciumsulfats, enthält nebenstehende Tabelle.

Krugit ist als ziemlich schmaler Streifen zwischen Anhydrit und Polyhalit bzw. Syngenit zu denken.

---

[1]) Geiger, Darstellung und Bildungsverhältnisse des Krugits. Inaugural-Dissertation. Berlin 1904.

Sättigung an	Atome Kalium u. Magnesium auf 1000 Mol. H_2O	
A. Anhydrit	—	—
B. Kaliumsulfat	46,5	—
C. Kieserit	—	100,5
D. Kaliumsulfat, Leonit	51	42,5
E. Leonit, Langbeinit	25,5	67
F. Langbeinit, Kieserit	6	90,5
G. Kaliumsulfat, Syngenit	45	—
H. Kieserit, Anhydrit	—	100,5
I. Pentasulfat, Anhydrit	2,5	—
J. Syngenit, Pentasulfat	20	—
d. Kaliumsulfat, Leonit, Polyhalit	51	42,5
e. Leonit, Langbeinit, Polyhalit	25,5	67
f. Langbeinit, Kieserit, Polyhalit	6	90,5
g. Kaliumsulfat, Syngenit, Polyhalit	46	33,5
b o. Kieserit, (Anh. Pol.), Krugit	1	94
n p. Pentasulfat, (Anh. Pol.), Krugit	9	7,5
q. Syngenit, Pentasulfat, Polyhalit	18,5	4,5

Aus diesen Daten geht hervor, daß Krugit in einer Lösung, welche dem Mittelwert von *opnb* entspricht:



$$1000\,H_2O\ 2^1/_2\,K_2SO_4\ 51\,MgSO_4,$$

aus Polyhalit und Gips oberhalb 83° darstellbar sein muß. Bis dahin wurde die Darstellung nur durchgeführt an Hand der später zu erwähnenden Angaben über das natürliche Vorkommen.

B. Natürliches Vorkommen der calciumhaltigen Sulfate.

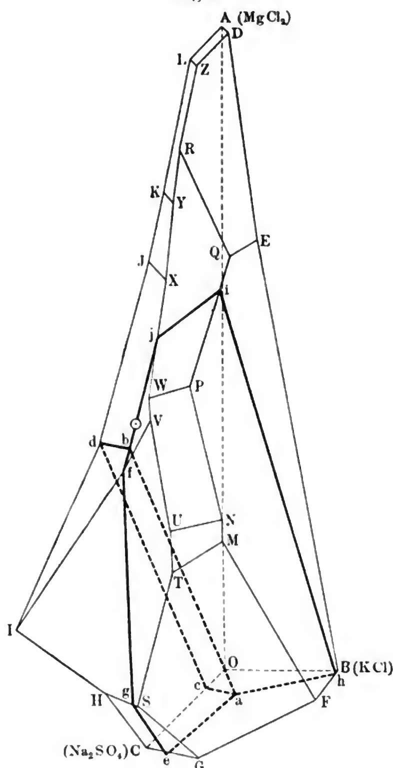
1. Verhältnisse bei 25°.

Direkte Bestimmung der Umrandung von Glauberit, Syngenit und Gips. Diese drei Sulfate, welche bei 25° eine Hauptrolle spielen, lassen sich an Hand des Sättigungsdiagramms, Fig. 12, Bd. I, S. 29 (siehe auch Fig. 6, a. f. S.), in bezug auf ihr Vorkommen verfolgen[1]). Dazu wird zunächst bei 25° in sämtliche konstante Lösungen eine kleine Menge Gips (am besten die feinfaserige Form, S. 15 erwähnt) hineingebracht und mikro-

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1899, S. 810; 1903, S. 1000.

skopisch beobachtet, welche Sulfatform sich bildet. Glauberit zeigte sich stabil in *C*, *H* und *I*; Syngenit in *F*, *G*, *S*, *T*, *M*, *U*, *N*, *V*, *W* und *P*; Gips in allen anderen konstanten Lösungen.

Fig. 6.



Das Glauberitgebiet. Durch Rührversuche wird dann die genaue Grenze festgestellt. Indem z. B. in *O* Gips, in *C* Glauberit die stabile Form ist, wird die gesättigte Chlornatriumlösung *O*

mit Chlornatrium und Glauberit bis zur Konstanz gerührt, ebenso die an Chlornatrium und Natriumsulfat gesättigte *C* mit Chlornatrium und Gips; dasselbe Endstadium wird erreicht. So ergibt sich, unter Anwendung der Buchstaben von Fig. 6:

Grenze zwischen	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$
c. Glauberit und Gips	54	—	—	3	—
d. „ „ „	14,5	—	37	—	20
e. Glauberit und Syngenit	47	5,5	—	14	—
g. „ „ „	41,5	8,5	—	5,5	16,5
f. „ „ „	14,5	5,5	32,5	—	25
a. Glauberit, Syngenit, Gips	50	6	—	4	—
b. „ „ „	13,5	5	36	—	20

Geradlinige Verbindung der zusammengehörigen Punkte in Fig. 6 und die durch diese Linien gehenden Flächen geben jetzt ein allseitig umgrenztes Glauberitgebiet, das durch *abdc* von Gips, und durch *abfge* von Syngenit getrennt ist.

Das Syngenitgebiet. Da die Grenze zwischen Syngenit und Glauberit durch die obigen Bestimmungen festgelegt wurde, ist nur noch die Abgrenzung vom Gips festzustellen:

Grenze zwischen	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$
h. Syngenit und Gips	46	19,5	—	—
i. „ „ „	4,5	7	62,5	7,5
j. „ „ „	7	6,5	52	17,5

Geradlinige Verbindung der zusammengehörigen Punkte und eine Fläche *abjih*, durch dieselben gedacht, ergibt die vollständige Abgrenzung von Syngenit und Gips, womit auch das Gebiet des letzteren allseitig umrahmt ist, wie Fig. 6 zeigt.

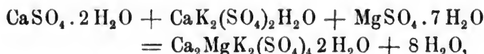
Indirekte Bestimmung der Umgrenzung von Anhydrit, Polyhalit, Krugit und Pentasulfat bei 25°. Die übrigen vier Sulfatformen lassen sich bei 25° nur indirekt verfolgen, indem es nicht gelang, die direkte Ausscheidung herbeizuführen, und dennoch die Möglichkeit davon sich feststellen ließ.

Anhydrit. Beim Anhydrit liegen die Verhältnisse klar. Nach S. 16 beträgt die Maximaltension des Gipses bei Anhydritbildung für 25° 16,5 mm; also werden sämtliche Lösungen, aus denen nach S. 24 Gips sich ausscheidet, sobald sie Tensionen unterhalb 16,5 mm anzeigen, zur Anhydritlösung führen.

Nebenstehende Tabelle enthält nun diese Tensionen für die konstanten Lösungen der Fig. 6 bei 25°, sowie die auf 1000 H_2O vorkommenden Calciumsulfatmengen in Molekülen[1]).

Daraus geht hervor, daß Anhydrit den Gips ersetzen wird in *A*, *D*, *E*, *J*, *K*, *L*, *Q*, *R*, *X*, *Y*, *Z*, daß also für Gips nur ein ganz kleines Gebiet übrig bleibt, das sich um *OB* ausdehnt, und dessen Umfang sich durch Interpolation feststellen läßt. Bei 30° übrigens ist der Gips schon ganz und gar fortgefallen (S. 15).

Polyhalit. Da der Polyhalit sich, nach S. 20, schon bei 25° aus Calciumsulfat, Syngenit und Magnesiumsulfat ohne weiteres bildet:



$$CaSO_4 . 2\,H_2O + CaK_2(SO_4)_2H_2O + MgSO_4 . 7\,H_2O$$
$$= Ca_2MgK_2(SO_4)_4\,2\,H_2O + 8\,H_2O,$$

wird derselbe bei Anwesenheit anderer Salze sicherlich aus diesen Komponenten entstehen, da diese Salze die Wasserabgabe nur begünstigen können. Auf der ganzen Linie *bj* der Fig. 6, wo Gips (bzw. Anhydrit), Syngenit und Magnesiumsulfat *IVWXJ* zusammentreffen, ist also Polyhalit zu erwarten, und noch etwas darüber hinaus. Sicher greift also der Polyhalit in das Gebiet des Kainits *PQRYXW* hinüber und kaum weniger sicher in dasjenige von Astrakanit *IVUTSH* und Leonit *UVWPN*.

Krugit und Pentasulfat. Das notwendige Auftreten von Krugit und Pentasulfat bei 25° ließ sich nur auf indirektem Wege

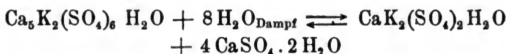
[1]) Sitzungsberichte d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 712. Die Buchstaben in der Tabelle entsprechen der Fig. 12 in Heft 1, S. 29.

Sättigung an Chlornatrium und	Calciumsalz	Tension in mm Hg	$CaSO_4$
O.	Gips	17,7	0,86
A. $MgCl_2 . 6 H_2O$	Gips	7,6	0,39
B. KCl	Gips	16,8	0,94
C. Na_2SO_4	Glauberit	17,5	0,05
D. $MgCl_2 . 6 H_2O$, Carnallit	Gips	7,5	0,38
E. KCl, Carnallit	Gips	12,7	0,26
F. KCl, Glaserit	Syngenit	16,8	0,03
G. Na_2SO_4, Glaserit	Syngenit	17	0,02
H. Na_2SO_4, Astrakanit	Glauberit	17,1	0,04
I. $MgSO_4 . 7 H_2O$, Astrakanit	Glauberit	15,1	0,00
J. $MgSO_4 . 7 H_2O$, $MgSO_4 . 6 H_2O$	Gips	12,2	0,19
K. $MgSO_4 . 6 H_2O$, Kieserit	Gips	10,8	0,12
L. Kieserit, $MgCl_2 . 6 H_2O$	Gips	7,5	0,25
M. KCl, Glaserit, Schönit	Syngenit	15,9	0,08
N. Schönit, Leonit, KCl	Syngenit	15,7	0,09
P. KCl, Leonit, Kainit	Syngenit	13,4	0,13
Q. KCl, Kainit, Carnallit	Gips	12,4	0,24
R. Carnallit, Kainit, Kieserit	Gips	9,5	0,13
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit	Syngenit	16,6	0,06
T. Glaserit, Astrakanit, Schönit	Syngenit	16,1	0,08
U. Schönit, Leonit, Astrakanit	Syngenit	15,7	0,08
V. Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 . 7 H_2O$	Syngenit	14,5	0,1
W. Leonit, Kainit, $MgSO_4 . 7 H_2O$	Syngenit	13,4	0,09
X. $MgSO_4 . 7 H_2O$, $MgSO_4 . 6 H_2O$, Kainit	Gips	12,2	0,2
Y. $MgSO_4 . 6 H_2O$, Kieserit, Kainit	Gips	10,8	0,21
Z. Carnallit, $MgCl_2 . 6 H_2O$, Kieserit	Gips	7,4	0,15

feststellen und ist durch die Anwesenheit der sonstigen Meeressalze bedingt. Ohne letztere zerfällt, wie S. 18 angegeben, das Pentasulfat unter Wasseraufnahme schon unterhalb 32° in Gips und Syngenit, während Krugit wohl wenig unterhalb 65° unter Wasseraufnahme (S. 22) in Gips und Polyhalit zerfällt.

Anders in den natürlichen Vorkommnissen. Die Tatsache, daß Krugit seiner Zusammensetzung nach der Summe von Polyhalit und Anhydrit entspricht, läßt Krugit überall dort erwarten, wo letztere nebeneinander auftreten können, und zwar als trennende, nach S. 22 schmale Zwischenschicht. In der Fig. 6 ist dies Zusammentreffen von Polyhalit und Anhydrit bei der Grenzlinie *bj* zu erwarten.

Zum Einblick in das Gebiet von Pentasulfat konnte noch eine weitere Überlegung verfolgt werden. Allerdings lagert sich Pentasulfat, ganz wie Krugit, zwischen Anhydrit und Syngenit ein, entsprechend seinem Aufbau aus beiden, also auf einem Teil von *hi* in Fig. 6. Dann aber fragt sich, ob es sich nicht ebenfalls zwischen Gips und Syngenit einlagert. Die Möglichkeit davon hängt mit der Maximaltension im Gleichgewicht:



$$Ca_5K_2(SO_4)_6\,H_2O + 8\,H_2O_{Dampf} \rightleftarrows CaK_2(SO_4)_2H_2O + 4\,CaSO_4 . 2\,H_2O$$

zusammen. Diese (p) wurde also bestimmt[1]), und ist ausdrückbar durch die Formel:

$$log\,p = log\,p_w - \frac{316}{T} + 1{,}0525,$$

in der p_w die Maximaltension des Wassers bedeutet.

Für 25° geht daraus 22 mm als Gleichgewichtstension hervor, was aussagt, daß überall dort, wo Gips und Syngenit in Berührung mit Lösungen von kleinerer Tension als 22 mm sind, das Pentasulfat sich bilden wird. Dies ist nun aber nach der Tabelle auf S. 27 überall der Fall, und so wird auch bei 25° das Pentasulfat durchgehend eine, allerdings dünne Schicht zwischen Gips und Syngenit bilden.

2. Verhältnisse bei 83°.

Bei der für diese Untersuchung gewählten oberen Temperaturgrenze von 83° liegen die Verhältnisse einfacher als bei 25°; zunächst dadurch, daß der Gips, welcher sich ohne weiteres schon bei 65° in Anhydrit verwandelt, gänzlich fortgefallen ist. Dann aber lassen sich bei 83° Erscheinungen direkt verfolgen, die wohl auch bei 25° stattfinden, aber wegen Verzögerung sich kaum verwirklichen lassen. Es ist dies besonders die Bildung von Chlorcalcium und Tachhydrit.

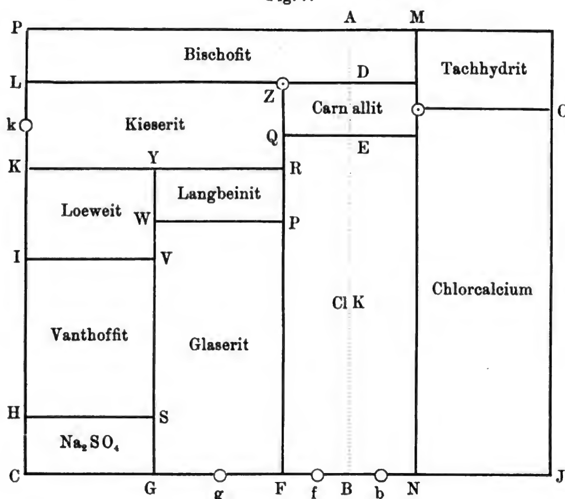
Natürliches Auftreten von Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasulfat bei 83°[2]). Die Bedingungen für

---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 305. — [2]) Ebendas. 1906, S. 218.

das natürliche Vorkommen der Calciumverbindungen bei 83° lassen sich an Hand des für diese Temperatur nunmehr erhaltenen Diagramms, Fig. 7, feststellen.

Fig. 7.



Die gestrichelte Linie begrenzt die calciumreichen Lösungen rechts, deren Zusammensetzung auf S. 8 bis 10 angegeben wurde; diejenige der links befindlichen ist in Heft I, S. 60 erwähnt. Die zwei in beiden Gebieten vorhandenen Kristallisationsendpunkte sind durch ein Zeichen ⊙ markiert.

Die nach S. 24 durchgeführte Feststellung der stabilen Calciumform ergab, um zunächst die Umrandung des Diagramms zu verfolgen, für *K*, *I*, *H*, *C*, *G* Glauberit, für *F* Syngenit, für *B* Pentasulfat, für *N*, *I*, *O*, *M*, *P*, *L* Anhydrit. Die Grenzpunkte wurden nach S. 25 durch Rührversuche festgestellt und entsprechen:

Grenze zwischen	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.						
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$CaCl_2$
k. Anhydrit und Glauberit	18	—	47,5	—	13,5	0,28	—
g. Glauberit und Syngenit	40,5	33,5	—	6,5	—	0,02	—
f. Syngenit und Pentasulfat . . .	40,5	38,5	—	2	—	0,18	—
b. Pentasulfat und Anhydrit . . .	32	31	—	—	—	0,07	20,5

Bemerkenswert in diesen Zahlen beim Vergleich mit denjenigen für 25° (S. 25) ist die Abnahme des Syngenitgebietes, welche auf das schließliche Fortfallen von Syngenit hindeutet (S. 19).

Natürliches Auftreten von Polyhalit und Krugit bei 83° [1]). Es bleibt nun noch im Innern der Fig. 7 die Umgrenzung der verschiedenen Calciumsulfatformen festzustellen durch Linien, welche von den Grenzpunkten am Rande ausgehen; dazu sind dann aber noch die beiden magnesiumsulfathaltigen Tripelsalze, Polyhalit und Krugit, mit zu berücksichtigen. Dies führt zu einem ziemlich einfachen Ergebnis. Nach S. 22 tritt Krugit als schmaler Grenzstreifen zwischen Polyhalit und Anhydrit auf; ist also die Polyhalitumgrenzung festgestellt, so ist damit im wesentlichen auch das Krugitauftreten umschrieben. Wo aber Polyhalit auftritt, läßt sich in den verschiedenen konstanten Lösungen durch dessen Bildung aus Gips nach S. 24 ermitteln. Dann aber gibt Fig. 5, S. 22 die Paragenesen im einfachen Fall, welche hier in den komplizierten Verhältnissen wiederum zu erwarten sind und sich auch ergaben. So entstand für 83° nebenstehende Fig. 8 aus Fig. 7.

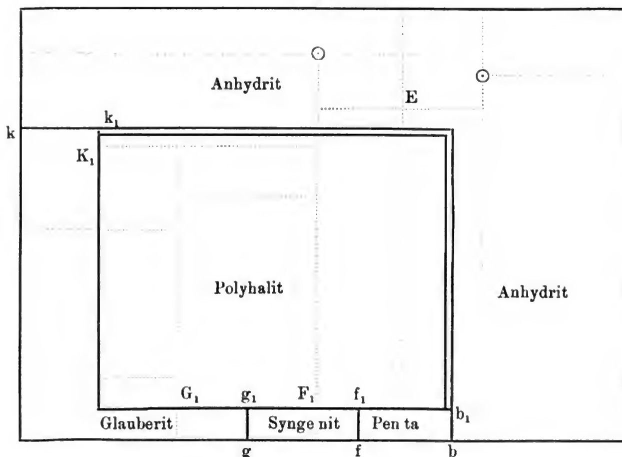
Der Polyhalit beherrscht das Mittelgebiet; er ist oben und rechts begrenzt von Anhydrit; zwischen beiden hat man sich den schmalen Krugitstreifen zu denken. Unten folgen auf Anhydrit Pentasulfat, Syngenit und Glauberit, welch letzterer auch links Polyhalit umfaßt.

---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 412.

Die qualitative Seite weiter verfolgend, lohnt es sich, die Beibehaltung der Paragenese zu betrachten durch Vergleich von Fig. 8 und 5. Man findet in beiden Zusammentreffen von Polyhalit mit Langbeinit, Kieserit, Pentasulfat und Syngenit; dann

Fig. 8.



entspricht k_1 in Fig. 8 *ob* in Fig. 5: Auftreten von Krugit, (Polyhalit oder Anhydrit) und Kieserit. Ebenso gehören b_1 und *np* zusammen mit Krugit, (Anhydrit oder Polyhalit) und Pentasulfat; schließlich f_1 und *q* mit Polyhalit, Pentasulfat und Syngenit.

Um der Fig. 8 ihren quantitativen Inhalt zu geben, ist wiederum Bestimmung von Grenzlösungen nötig gewesen. Dabei ist mit Erfolg eine indirekte Methode angewendet, welche in Bestimmung der Maximaltension dieser Grenzlösung besteht, aus welcher Tension sich dann durch Interpolation die Zusammensetzung ermitteln läßt. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie öfters schnell zum Ziele führt, was erklärlich ist bei Überlegung, daß direkte Darstellung einer analysenreifen Lösung die Berührung von relativ viel Flüssigkeit mit wenig Bodenkörper bedingt, während bei

Tensionsbestimmung im Differentialtensimeter (Heft I, S. 28) etwa 0,5 ccm der schon möglichst richtig zusammengesetzten Lösung mit etwa 3 g der Bodenkörpermischung überschüttet wird.

Zur Anwendung dieser Methode seien zunächst die Tensionen der bei 83° eine Rolle spielenden Lösungen angegeben (die Buchstaben beziehen sich auf Fig. 7, S. 29):

Sättigung an Chlornatrium und	mm Hg bei 0°
Ohne weiteres	298,3
A. $MgCl_2 . 6H_2O$	106,2
B. KCl	272,9
C. Na_2SO_4	297
D. $MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit	102,4
E. KCl, Carnallit	185,8
F. KCl, Glaserit	271,2
G. Na_2SO_4, Glaserit	283,3
H. Na_2SO_4, Vanthoffit	291,7
I. Loeweit, Vanthoffit	283,9
K. Loeweit, Kieserit	265,8
L. $MgCl_2 . 6H_2O$, Kieserit	104,7
Z. $MgCl_2 . 6H_2O$, Kieserit, Carnallit	101,8
Q. KCl, Kieserit, Carnallit	183,6
R. KCl, Kieserit, Langbeinit	215,7
Y. Kieserit, Langbeinit, Loeweit	255,2
W. Glaserit, Langbeinit, Loeweit	269,5
P. KCl, Glaserit, Langbeinit	265
V. Glaserit, Loeweit, Vanthoffit	275,5
S. Na_2SO_4, Glaserit, Vanthoffit	279
b. KCl, Pentasulfat, Anhydrit	271

Es handelte sich nun z. B. um die Lösung b_1, welche bei Sättigung an Chlornatrium und Chlorkalium im Gleichgewicht ist mit drei Calciumverbindungen: Anhydrit, Pentasulfat und Krugit (bzw. der praktisch mit dieser zusammenfallenden, bei der Anhydrit durch Polyhalit ersetzt ist). Die Tension dieser Lösung wurde bestimmt und zeigte sich derjenigen von *b* ganz nahe. Mit einer halbwegs zwischen *E* und *b* liegenden Lösung wurde angefangen und dieselbe mit einer Mischung von Chlornatrium, Chlorkalium, Pentasulfat, Krugit und etwas Anhydrit überschüttet; die Tension stieg

bei 83° allmählich von 233 auf 244 mm infolge der Entfernung von Chlormagnesium aus der Lösung unter Krugitbildung:



$$2\,Ca_5K_2(SO_4)_6 + MgCl_2 = Ca_4MgK_2(SO_4)_6 + 6\,CaSO_4 + 2\,KCl$$

(das Kristallwasser ist in dieser Gleichung der Einfachheit halber nicht verzeichnet). Ein zweiter Versuch mit der entsprechend magnesiumchloridärmeren Lösung führte zu 255, ein dritter zu 267 mm. Nunmehr ausgehend von der Lösung *b*, überschüttet mit der oben erwähnten Salzmischung, sank die Tension von 271 auf 269, so daß 268 als Mittelwert für b_1 anzunehmen ist. Interpolation zwischen *b* und *E* an Hand dieser Zahl gibt dann den Wert, der in nachfolgender Tabelle angegeben ist, welche sämtliche Daten für Fig. 8, S. 31 bringt:

Polyhalit und	Auf 1000 Mol. H_2O in Mol.						
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaCl_2$
K_1. Glauberit	17,5	9	42,5	15	—	0,08	—
G_1. „	43	23,5	—	7,5	5,5	0,14	—
g_1. „ Syngenit	41,5	32	—	4	2,5	0,14	—
F_1. Syngenit	40,5	37	—	3	2	0,14	—
f_1. „ Pentasulfat	40,5	38	—	2,5	0,5	—	—
b_1. Anhydrit [1]), „	31,5	30,5	2	—	—	0,07	20

Diesen Schlußergebnissen sei noch eine kurze Erörterung der Regel von Wilson [2]) beigegeben, welche sämtliche Lösungen, die an Chlorkalium und Chlornatrium gesättigt sind, an eine Beziehung verknüpft, die dem Resultat der Löslichkeitsbestimmungen eine gewisse Stütze bietet. Die Regel sagt aus, daß Kaliumchlorid in bestimmten Verhältnissen von Chlormagnesium (oder Chlorcalcium) verdrängt wird und um ebensoviel in Löslichkeit zunimmt durch eine äquimolekulare Menge Natriumsulfat. Für 25° zeigt sich die Beziehung folgendermaßen:

[1]) Krugit als Zwischenschicht. — [2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1899, S. 954; 1906, S. 412.

Sättigung an ClNa, ClK und	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$K_2Cl_2 + \frac{1}{5} MgCl_2$
Ohne weiteres	19,5	—	19,5
Carnallit	5,5	70,5	19,6
Glaserit und Schönit	14	21,5	18,3 [1]
Schönit und Leonit	14,5	25,5	19,6
Leonit und Kainit	9,5	47	18,9
Kainit und Carnallit	6	68	19,6
Glaserit	20	— 4,5 (Na_2SO_4)	19,1

Für 83° zeigt sich folgendes:

Sättigung an ClNa, ClK und	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$K_2Cl_2 + \frac{1}{3,4} MgCl_2$
Ohne weiteres	37	—	37
Carnallit	10	92	37,1
Glaserit und Langbeinit . . .	33,5	13	37,3
Carnallit und Kieserit	12	86,5	37,4
Langbeinit und Kieserit . . .	15	76	37,5
Glaserit	39	— 4,5 (Na_2SO_4)	37,7
Glaserit, Syngenit, Polyhalit .	37	— 2 (Na_2SO_4)	36,4
Syngenit und Pentasulfat . . .	38,5	— 2 (Na_2SO_4)	37,9
Syngenit, Pentasulfat u. Polyhalit	38	— 0,5 (Na_2SO_4)	37,8
Pentasalz und Anhydrit . . .	31	20,5 ($CaCl_2$)	37

Bei einer eventuellen Nachprüfung stellt sich die Übereinstimmung wahrscheinlich noch schärfer heraus, da schon die Abrundung auf halbe Moleküle dieselbe in ungünstigem Sinne verschoben hat.

III. Anwendungen.

A. Künstliche Darstellung der Kalkmineralien.

Bei den Kalksalzen ist die künstliche Darstellung durchwegs eine einleitende Aufgabe und daher schon im vorigen erörtert. Ihr kommen öfters wertvolle Andeutungen von der Seite des natürlichen Auftretens zu gute; dann aber umgekehrt, nach vorangehender Feststellung des Entstehens unter einfachen Verhält-

[1]) Die Zahlen in den Sitzungsberichten der Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1898, S. 819 und 1903, S. 369 führen zu 19.

nissen, dient diese künstliche Bildung zur Umgrenzung des Existenzgebietes beim natürlichen Auftreten. Da letztere mitunter indirekt geschah, bieten nun aber die so gewonnenen Angaben wiederum ihrerseits einen Anhaltspunkt für die künstliche Bildung, und diese Seite bleibt noch zu beleuchten übrig, besonders da sich im Laufe der Untersuchung gezeigt hat, daß die Ausbildung bei Darstellung, wie sie den natürlichen Verhältnissen entspricht, öfters eine bessere und den Naturvorkommnissen mehr verwandte ist. Das einfache Prinzip ist dann natürlich die Anwendung einer Lösung, die möglichst in der Mitte des Existenzgebietes liegt, Hineingeben der nötigen Bestandteile, Impfung und Verfolgung der Verwandlung an Hand irgend eines Merkmals, mikroskopisch oder dilatometrisch etwa.

Die immer wieder sich zeigende Hauptschwierigkeit ist die Verzögerung, und da dieselbe ihren annähernden Ausdruck in der mittleren Valenz (S. 13) findet, sei diese hier nochmals angegeben für sämtliche Calciumvorkommnisse:

Tachhydrit, $Mg_2CaCl_6 . 12H_2O$	1,33
Gips, $CaSO_4 . 2H_2O$	1,5
Syngenit, $CaK_2(SO_4)_2H_2O$	1,5
Glauberit, $CaNa_2(SO_4)_2$	1,6
Polyhalit, $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 2H_2O$	1,6
Krugit, $Ca_4K_2Mg(SO_4)_6 2H_2O$	1,68
Pentasulfat, $Ca_5K_2(SO_4)_6H_2O$	1,75
Anhydrit, $CaSO_4$	2,00

Dementsprechend waren die ersten vier Körper schon früher künstlich erhalten worden; bei Tachhydrit zeigt sich die Verzögerung nur, wie bei Chlorcalciumhexadrat und Glaubersalz, (mit derselben mittleren Valenz 1,33) durch Übersättigung, die sich beim Impfen leicht aufhebt; bei Gips ist diese Übersättigung bekanntlich, auch nach Impfen, eine hartnäckigere, und auch die Ausbildung von Syngenit ist eine langsamere. Bei Glauberit gesellt sich dazu dann die für Verzögerung charakteristische Erscheinung des Auftretens von metastabilen Zwischenprodukten (S. 17). Von den vier übrigen Körpern wird die künstliche Dar-

stellung beim Anhydrit dadurch erleichtert, daß derselbe als wasserfrei bei beliebig hohen Temperaturen, welche bekanntlich Reaktionen beschleunigen, sich herstellen läßt; dennoch stößt man auch hier, ausgehend von Gips, auf die bekannten Zwischenprodukte, Stuck- und Estrichgips. Die künstliche Darstellung von Polyhalit, Krugit und Pentasulfat gelang erst in diesen Arbeiten, und derselben mögen hier noch ein paar Worte gewidmet sein.

Polyhalitdarstellung gelang [1]) (an Hand der Andeutungen über das Naturvorkommen) aus Laugen denjenigen entsprechend, welche bei der natürlichen Bildung eine Rolle spielten. Da in der Natur die sogenannte Polyhalitregion der Kieseritregion unmittelbar vorangeht, war Polyhalit zu erwarten in Lösungen, welche der Magnesiumsulfatausscheidung unmittelbar vorangehen (⊙ auf *bj* in Fig. 6, S. 24), deren Zusammensetzung damals erst in roher Annäherung bekannt war. Diese Lösungen lieferten tatsächlich den ersten Polyhalit beim Erwärmen mit den theoretischen Mengen Magnesiumsulfat und Syngenit:

H_2O	SO_4	Ca	Mg	K		
6,2	63,4	13,3	4	13,2	Proz.	(gefunden)
6	63,7	13,3	4	13	„	(berechnet) .

Die Darstellungsweise ließ sich dahin vereinfachen, daß Chlornatrium belanglos war, und so wurde die Vorschrift Einbringen von 8 g Gips in eine Lösung von 48 g Kaliumsulfat in 500 g Wasser und zeitweise Schütteln bis zum Abschluß der Syngenitbildung (nach etwa einer halben Stunde); nach Zusatz von 60 g Magnesiumsulfathepta- und 300 g Magnesiumchloridhexahydrat wird bei 60° erhitzt, bis das Mikroskop die vollzogene Polyhalitbildung und das Verschwinden des Syngenits zeigt; Absaugen und Waschen mit 15 proz., 60 proz. und gewöhnlichem Alkohol gibt 13 g, die nahezu theoretische Menge, Polyhalit. Seitdem ist die Darstellung auf rationelle Basis zurückgeführt und nochmals vereinfacht (S. 21).

Auch beim Krugit sind es zunächst, und bis jetzt allein, die empirischen Andeutungen gewesen, welche die Darstellung ermöglichten [2]). Sie gelang, indem das eben beschriebene Verfahren

[1]) Basch, Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1900, S. 1084. — [2]) Geiger, ebendas. 1904, S. 1123.

für Polyhalit einfach durch Fortlassung des Magnesiumsulfats abgeändert wurde: 283 g einer Lösung:



$$1000\ H_2O\ \ 43\ MgCl_2\ \ 8\ K_2SO_4$$

wurden mit 20 g Gips (am .besten in der reaktionsfähigen Form aus Alabastergips S. 15) bei 100° sechs Tage in einer Porzellanflasche erhitzt und durch Analyse die Krugitbildung verfolgt:

H_2O	SO_4	Ca	Mg		
4,4	65,5	18,6	2,8	Proz.	(gefunden)
4,1	65,8	18,3	2,8	„	(berechnet)

Die seitdem gesammelten Daten über Krugitbildung (S. 21) eröffnen natürlich die Möglichkeit einer rationellen Darstellung; vielleicht noch mehr die chlorcalciumhaltigen Laugen, aus denen Krugit sich bilden kann (S. 31). Bei Darstellung dieses Minerals, das durch höhere Mittelvalenz und kleineres Existenzgebiet zu den schwer zugänglichen gehört, wird eben das Fehlen von Chloriden bei rationeller Darstellung durch die damit verbundene geringere Löslichkeit der Kalksalze die Bildung erschweren.

B. Temperaturbestimmung und Paragenese.

Unter den Kalkmineralien der Salzlager liegen keine vor, die auf eine hohe Bildungstemperatur hinweisen; alle können schon bei 25° auftreten. Nur der Anhydrit ist unter Umständen Anzeige einer über 25° liegenden Temperatur, da derselbe sich bei Anwesenheit von Chlornatrium allein erst oberhalb 30° bildet. Dagegen fallen Tachhydrit und Glauberit nicht weit unterhalb 25° ab und seien deshalb besonders erwähnt.

Tachhydrit zerfällt unterhalb 22°, unabhängig von den begleitenden Mineralien unter Wasseraufnahme in Chlorcalcium und Chlormagnesium (S. 8).

Glauberit[1]), das unterhalb 29° unter Wasseraufnahme in Gips und Glaubersalz zerfällt, tut dies bei Anwesenheit von anderen Salzen erst bei tieferer Temperatur; die untere Grenze, bei Anwesenheit von Chlornatrium, Astrakanit und Glaserit, wurde auf 10,4° festgestellt.

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1905, S. 482.

Die Paragenesen lassen sich für 25° aus der Fig. 6 und den sich dabei anschließenden Erwägungen über das Vorkommen von Tachhydrit, Chlorcalcium mit 6 und 4 Mol. Kristallwasser, Pentasulfat, Anhydrit, Polyhalit und Krugit herauslesen und sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Anh.	Syng.	Pol.	Glaub.	Pent.	Krug.	Tachh.	Ca_6	Gips	Ca_4
Anhydrit	+	−	−	+	+	+	+	+	+	+
Carnallit	+	−	−	−	−	−	+	+	−	+
Pentasulfat	+	+	+	−	+	+	−	−	+	
ClK	+	+	−	−	+	−	−	+	+	
$CaCl_2 . 4 H_2O (Ca_4)$	+	−	−	−	−	−	+	+		
$MgCl_2 . 6 H_2O$	+	−	−	−	−	−	+			
Polyhalit	−	+	+	+	+	+				
Kainit	+	+	+	−	+	+				
$MgSO_4 . 7 H_2O$	+	−	+	+	−	+				
Krugit	+	−	+	+	+					
Syngenit	−	+	+	+	+					
Astrakanit	−	+	+	+						
Na_2SO_4	−	+	−	+						
Leonit	−	+	+							
Schönit	−	+								
Glaserit	−	+								
$MgSO_4 . 6 H_2O$	+									
Kieserit	+									

Bei 83° vereinfacht sich diese Zusammenstellung durch das Fortfallen von Gips, während das Chlorcalciumhexa- und -tetrahydrat durch Bihydrat ersetzt werden. Sie läßt sich aus der Fig. 8 ersehen:

	Pol.	Glaub.	Syng.	Pent.	Krug.	Anh.	Tachh.	Ca_2
Anhydrit	−	+	−	+	+	+	+	+
Carnallit	−	−	−	−	−	+	+	+
ClK	+	−	+	+	+	+	−	+
$CaCl_2 . 2 H_2O (Ca_2)$	−	−	−	−	−	+	+	
$MgCl_2 . 6 H_2O$	−	−	−	−	−	+	+	
Pentasulfat	+	−	+	+	+	+		
Krugit	+	+	−	+	+	+		
Kieserit	+	+	−	−	+	+		
Polyhalit	+	+	+	+	+			
Syngenit	+	+	+	+				
Glaserit	+	+	+					
Na_2SO_4	+	+						
Vanthoffit	+	+						
Leonit	+	+						
Langbeinit	+							

Eine besonders wertvolle Verbandsaufgabe wäre das Anlegen einer Sammlung von Paragenesen, nicht nur bei den Kalkvorkommnissen, sondern möglichst vollständig. Die gegebenen Tabellen lassen sich so prüfen und geben andererseits Gelegenheit, die Vollständigkeit einer derartigen Sammlung zu beurteilen. Temperaturandeutungen lassen sich dadurch finden.

Für das noch nicht aufgefundene Kaliumpentacalciumsulfat ist wichtig, daß es (in eventueller Begleitung von Polyhalit, Syngenit, Anhydrit, Gips, Krugit) im Kainit und Sylvin zu erwarten ist.

Bestätigt ist bis jetzt die oben nicht erwähnte Paragenese sämtlicher Calciumvorkommnisse mit Steinsalz (s. auch S. 42).

Von den vier Paragenesen bei Tachhydrit sind die mit Anhydrit[1]), Bischofit[2]) und Carnallit[3]) beschrieben.

Von den drei Möglichkeiten bei Gips sind die Kombinationen mit Sylvin[4]) und Anhydrit[5]) bekannt.

Es kommen dann noch die Angaben der Paragenese von Glauberit mit Kieserit[6]), Polyhalit[2]) und Anhydrit[7]), Syngenit mit Sylvin[8]), Krugit mit Anhydrit und Polyhalit[9]) usw., wie später systematisch zusammengestellt wird.

C. Natürliche Bildung der Calciumformen.

1. Eintrocknen des Meerwassers. Primäre Calciumformen.

Die Reihenfolge der Salzausscheidungen wird beim Einengen durch die nichtcalciumhaltigen Bestandteile beherrscht, wie es für 25° Fig. 14, Heft I, S. 29 angibt. In Verbindung mit der Fig. 6, S. 24 zeigt sich sofort die begleitende Calciumform.

Bei Anwendung auf Meerwasser sind die dafür bezeichnenden Daten einzutragen:

Die anfangende Steinsalzausscheidung (auf der Linie, welche

---

[1]) Naumann-Zirkel, 14. Aufl., S. 512. — [2]) E. Erdmann, Deutschlands Kalibergbau, Festschrift 1907, S. 6 bis 25. Auch mit Kainit soll Tachhydrit vorkommen. — [3]) Pfeiffer, Handbuch der Kaliindustrie, S. 17. — [4]) Amsterdamer Mineralsammlung, Geschenk von Dr. van Dorp. — [5]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1901, S. 577. — [6]) Ebendas. 1899, S. 811. — [7]) Pfeiffer, l. c., S. 23. — [8]) Ebendas. S. 32. — [9]) Precht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2138.

ȯ mit *O* verbindet) liegt im Gebiet von Gips (Anhydrit) bei einer Zusammensetzung:

$$1000\,H_2O\ \ 95{,}1\,NaCl\ \ 2{,}1\,KCl\ \ 7{,}4\,MgCl_2\ \ 3{,}6\,MgSO_4\ \ 0{,}72\,CaSO_4$$

mit einer Maximaltension von 17,1 mm.

Die anfangende Magnesiumsulfatausscheidung ⊙ liegt im Gebiet von Polyhalit (S. 26) bei einer Zusammensetzung:

$$1000\,H_2O\ \ 24\,NaCl\ \ 11{,}5\,KCl\ \ 40{,}7\,MgCl_2\ \ 20\,MgSO_4\ \ 0{,}1\,CaSO_4$$

mit einer Maximaltension von 14,3 mm. Vorher hat also, bei einer Maximaltension von 15,5 mm nach S. 26 Gips dem Anhydrit Platz gemacht.

Ein kurzer Kristallisationsweg führt dann alsbald zur Kristallisationsbahn, wo über *W*, *X*, *Y* und *R* der Endpunkt *Z* erreicht wird; dabei ist man wiederum in das Gipsgebiet eingedrungen, es erfolgt also eine zweite Anhydritausscheidung.

Die Menge der successiven Ausscheidungen ist nach Heft I, S. 74 auf 100 NaCl berechnet:

	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
1. Älteres Steinsalz .	95,4	—	—	—	—
2. Kieseritregion . .	4,42	1,05	2,02	—	—
3. Carnallitregion . .	0,03	0,35	—	0,1	—
4. Endlauge	0,15	0,38	—	0,08	7,62

Was nun die Calciumverbindungen betrifft, so hängt deren erstes Auftreten vom Calciumgehalt des Meerwassers ab. Wiewohl dieser Calciumgehalt etwas wechselt, wie auch die Chlornatriummenge, so ist doch das Verhältnis zu den anderen Meeresbestandteilen, die in Rechnung gezogen wurden, ein auffällig konstantes. In Mittelmeerwasser stellte sich das Verhältnis zwischen Natrium und Calcium (auf der daneben angegebenen Menge Meerwasser in Grammen):

nach Usiglio[1]) . . . . 31,07 : 1,18 (2657)
„ Natterer[2]) . . . . 30,49 : 1,19 (2531—2615);

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) 27, 92 (1849). — [2]) Monatsschr. f. Chem. 13 895 (1892).

in Ozeanwasser:

nach Forchhammer[1] . . 30,83 : 1,16 (2922)
„ Dittmar[2] . . . . 30,59 : 1,2 (2676—3029).

Das Mittel beider ist fast identisch und führt unter Hinzuziehung der Daten von Heft I für Meerwasser bei anfangender Steinsalzausscheidung (auf 1000 H_2O) zu ungefähr:

95,1 NaCl 2,1 KCl 7,4 $MgCl_2$ 3,6 $MgSO_4$ 2,1 $CaSO_4$,

also 2,21 $CaSO_4$ auf 100 NaCl.

Da nach S. 40 nur 0,72 $CaSO_4$ gelöst werden kann, scheidet sich vor Steinsalzbildung 2,1 — 0,72 = 1,38 (also 1,45 auf 100 NaCl) $CaSO_4$ aus, und zwar bei 25° als Gips.

Im älteren Steinsalz wäre dann für 25° eine weitere Gipsausscheidung zu erwarten, die jedoch noch vor Kieseritbildung, wo die Tension auf 14,3 mm gesunken ist, durch Anhydrit ersetzt wird, was der natürlichen Anhydritregion entspricht; noch vor Kieseritausscheidung ist aber auch das Polyhalitgebiet erreicht und die Bildung der natürlichen Polyhalitregion eingetreten.

Daß Anhydrit und Polyhalit in den beiden Regionen mit Steinsalz als sogenannte Jahresringe abwechseln, könnte mit dem entgegengesetzten Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit zusammenhängen, welche bei Chlornatrium mit der Temperatur etwas ansteigt, beim Anhydrit etwas abnimmt. Also kann beim Abkühlen trotz der Verdunstung Anhydrit ausbleiben, während beim Wärmerwerden im Frühling und Sommer dessen Abscheidung aus doppeltem Grunde erfolgt. Zu bemerken ist jedoch, daß im (älteren) Gips und Anhydrit auch Jahresringe vorkommen, wie sich z. B. bei den Ellricher Gipsbrüchen deutlich zeigt.

Die Polyhalitbildung wird den Kristallisationsgang etwas abändern durch das in dieser Form festgelegte Kaliumsulfat, und so würde die Kainitausscheidung in der zweiten (Kieserit)-Region der nebenstehenden Tabelle abnehmen zugunsten derjenigen von Magnesiumsulfat bzw. Kieserit.

---

[1]) Phil. Trans. R. Soc. London 155, 226, 243 (1865). — [2]) Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger I, 137 (1884). Sämtliche Daten umgerechnet von E. Erdmann (Zeitschr. f. angew. Chem. 1908, 1688).

Also entsteht folgendes, der Tabelle auf Seite 40 sich anschließendes Gesamtbild:

1. a) Gips (Ausscheidung von 1,45 $CaSO_4$).

1. b) Älteres Steinsalz (95,4 NaCl), successive in der Anhydrit- und Polyhalitregion begleitet von Gips, Anhydrit und Polyhalit (Ausscheidung von 0,74 $CaSO_4$).

2. Kieserit, Steinsalz und Kainit, successive begleitet von Polyhalit und Anhydrit.

3. Carnallit, Kieserit und Steinsalz, begleitet von Anhydrit.

4. Magnesiumchlorid, Steinsalz, Kieserit und Carnallit, begleitet von Anhydrit (Gesamtanhydrit in 2 bis 4 0,02 $CaSO_4$).

Zweimal ist hier die Gelegenheit zur Bildung von Krugit gegeben, nämlich vor der Polyhalitbildung im älteren Steinsalz, und nach derselben im Kieserit; im ersteren ist der Krugit tatsächlich gefunden worden, und auch das zweimalige Auftreten von Anhydrit (vor und nach Polyhalit) hat sich bestätigt.

Als primär sind also möglich Gips, Anhydrit, Polyhalit und Krugit, und bei 83° ändert sich dies nur durch Fortfallen von Gips, während der Polyhalit eine bedeutend größere Ausdehnung bekommt.

Indem qualitativ das obige sich den natürlichen Verhältnissen anpaßt, ist dies quantitativ nicht entfernt der Fall, was darauf hindeutet, daß nicht einfache Einengung eines Meerwassers die Salzlager bildete. Später ist darauf zurückzukommen, hier nur das rechnerische Ergebnis neben den tatsächlichen Befund zu stellen.

Wie schon erwähnt, fällt 1,45 vom auf 100 NaCl vorhandenen 2,21 $CaSO_4$ vor Steinsalzausscheidung aus. Während der Steinsalz- bis zur Magnesiumsulfatausscheidung bildet sich 95,4 NaCl unter gleichzeitigem Ausscheiden vom fast sämtlichen restierenden $0{,}76 - \frac{100}{95{,}1} \cdot \frac{7{,}4}{40{,}7}\, 0{,}1 = 0{,}74\ CaSO_4$. Somit wären die Verhältnisse:

Älteres Anhydrit (Gips) 1,45 $CaSO_4$

Anhydritregion 95,4 NaCl 0,74 $CaSO_4$.

Tatsächlich hat der Anhydrit eine Mächtigkeit von 60 bis 85 Mr,

die Anhydritregion von nur 310 bis 515; während der Gehalt des Anhydrits in letzterer 5 bis 7 mm gegen 8 bis 10 cm Steinsalz beträgt, also weit größere Mengen als berechnet[1]).

2. Sekundäre Calciumformen.

Wirkt Wasser auf die Calciumverbindungen ein ohne Anwesenheit von sonstigen Salzen, so erhellt aus den Voruntersuchungen auf S. 13, was stattfinden wird:

Die einfachen Salze verwandeln sich in höhere Hydrate, Anhydrit in Gips, Chlorcalciumbi- in -tetra- und -hexahydrat.

Bei den Doppel- und Tripelsalzen ist zu unterscheiden, je nachdem die Temperatur unterhalb der Bildungstemperatur liegt oder nicht. Im ersten Fall, für 25° also bei Glauberit, Pentasulfat und Krugit, findet unter Wasseraufnahme eine totale Spaltung statt. Glauberit zerfällt dabei in Gips und Glaubersalz, Pentasulfat in Gips und Syngenit, Krugit in Gips und Polyhalit.

Die übrigen Doppel- und Tripelsalze, Syngenit, Tachhydrit, Polyhalit befinden sich bei 25° alle in ihrem sogenannten Umwandlungsintervall und werden also teilweise gespalten, Syngenit unter Bildung von Gips, Polyhalit unter Bildung von Gips und Syngenit, Tachhydrit unter Bildung von Chlormagnesium oder Bischofit. Die dabei entstehenden Lösungen ergeben sich alle aus den früheren Daten.

Sind die anderen Salzmineralien (also die Sulfate und Chloride von Kalium und Magnesium bei gleichzeitiger Sättigung an Natriumchlorid) vorhanden, so bedingen die sekundären Verwandlungen der letzteren dasjenige, was mit den Calciumverbindungen, die sie begleiten, stattfinden wird. Entnehmen wir dies also dem ersten Heft S. 80 für 25°, und fügen wir jedem Abraumsalz in Klammern die damit in Gleichgewicht befindliche Calciumform hinzu:

1. Aus Kieserit (Anhydrit):
   a) Hexahydrat (Anhydrit), b) Reichardtit (Glauberit)
   c) Astrakanit (Glauberit), d) Thenardit (Glauberit).

[1]) Everding, Deutschlands Kalibergbau, Festschrift 1907, S. 36 u. 43.

2. Aus Carnallit (Anhydrit):
   Sylvin (Syngenit).
3. Aus beiden (Anhydrit):
   a) Kainit (Polyhalit), b) Leonit (Polyhalit), c) Schönit (Syngenit), d) Astrakanit (Syngenit), e) Glaserit (Syngenit).

Dadurch ist die Gelegenheit zur Bildung von Glauberit und Syngenit, die primär nicht auftreten, gegeben, und das Diagramm für 83° zeigt, daß bei sekundärer Verwandlung von Carnallit zu Sylvin das Pentacalciumkaliumsulfat entstehen kann.

Die Tachhydrit- und Chlorcalciumbildung verdient noch eine besondere Berücksichtigung, weil sie primär ausgeschlossen und in obigem nicht enthalten ist. Dennoch läßt sie sich aus den Figg. 7 und 8, S. 29 und 31 herauslesen, indem Anhydrit in einer Chlorkaliumlösung, bei *B* in Fig. 7 z. B., den Übergang in das Chlorcalcium- und Tachhydritgebiet veranlassen muß unter Überschreitung der Grenze *AEB*. Chemisch kommt das darauf hinaus, daß Anhydrit (bzw. Gips) einer doppelten Umwandlung mit Chlorkalium fähig ist unter Bildung von Chlorcalcium.

Ditte[1]) fand diese doppelte Zersetzung bei Anwendung von Gips; sie erfolgt unter Bildung von Syngenit und einer Lösung, die bei 21° auf 1000 Mol. H_2O 3 Mol. $CaCl_2$ enthält. Bei 83° und Sättigung an Chlornatrium schreitet dieselbe bedeutend weiter[2]) und führt nach S. 33 zu 20,5 $CaCl_2$ auf 1000 H_2O.

Enthält die Lösung anfangs auch noch Magnesiumsalze, so führt die entsprechende doppelte Zersetzung (bei der sich jetzt auch Polyhalit und Krugit bilden können) zu einer calcium- und magnesium- (sowie kalium- und natrium-)chloridhaltigen Lösung, die beim Eintrocknen zum Kristallisationsendpunkt (⊙ in Figg. 7 und 8) führt unter schließlicher Ausscheidung von Tachhydrit (Chlornatrium, Carnallit und Chlorcalcium).

---

[1]) Compt. rend. **126**, 694. — [2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 221.

Zweiter Teil.

Die Borate.

Die Borate bieten bei der Bearbeitung mit Rücksicht auf das Naturvorkommen die schwierigste Aufgabe; dennoch wurde, wiewohl die sonstige Bedeutung der Borate für die Salzlager weder technisch noch mineralogisch hervorragend ist, deren Untersuchung durchgeführt, damit sämtliche Typen der Salzgruppe, Chloride, Sulfate, Borate verfolgt wären. Die Borate bilden eben das verbindende Glied von den Chloriden und Sulfaten mit den Silikaten. Im wesentlichen ist das durch die Verzögerung bedingt, welche bei den betreffenden Salzen ansteigt in der Folgenreihe ClM, SO_4M_2, BO_3M_3, SiO_4M_4 und einen zahlenmäßigen Ausdruck bekommt, indem Cl, SO_4, BO_3, SiO_4, resp. als mono-, bi-, tri- und quadrivalent in Rechnung gezogen werden. Es entspricht dann:

$$ClM \cdots\cdots \frac{1+1}{1+1} = 1$$

$$SO_4M_2 = SO_2(OM)_2 \cdots\cdots \frac{2+2}{1+2} = 1{,}33$$

$$BO_3M_3 = B(OM)_3 \cdots\cdots \frac{3+3}{1+3} = 1{,}5$$

$$SiO_4M_4 = Si(OM)_4 \cdots\cdots \frac{4+4}{1+4} = 1{,}6$$

Mit dieser Schwierigkeit der Bearbeitung des Boratgebiets hängt das Auftreten von metastabilen Zwischenformen zusammen, welche eine große Anzahl von Analysen nötig machten, und so war es sehr wesentlich, über folgende einfache Methode verfügen zu können[1]):

---

[1]) Lieben-Festschrift 1906, S. 233.

Etwa 150 mg des Borats werden mit Zehntelnormalsalzsäure und Methylorange als Indikator titriert; zum vollständigen Lösen muß man einen kleinen Säureüberschuß anwenden, verreiben und erwärmen. Zurücktitriert wird mit Zehntelnormalalkali. Damit ist die Base (als Oxyd) gegeben. Die so erhaltene Flüssigkeit wird unter allmählichem Zufügen von Mannit mit Zehntelnormalalkali und Phenolphtaleïn weiter titriert. So ergibt sich die Borsäure (als Anhydrid). Das Wasser, welches sich nunmehr als Differenz berechnen läßt, kann auch durch Erhitzen im Platintiegel bestimmt werden, und so vollzieht sich eine kontrollierte Analyse innerhalb einer Stunde.

Fortfallen von Kaliumborat. Wird das Boratproblem allgemein aufgefaßt, so hat man mit den Boraten von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium zu tun, sowie mit deren Kombinationen. Eine Vereinfachung ist jedoch dadurch gegeben, daß die Kaliumverbindung aus der Untersuchung fortfällt (auch nicht in der Natur vorkommt). Dies hängt damit zusammen, daß die Untersuchung sich auf die gleichzeitige Mitanwesenheit von Chlornatrium beschränkt. Nun sind aber Chlornatrium und Kaliumborat unverträglich: sowohl bei 25° wie bei 83° bilden deren Lösungen bei Einengen in Anwesenheit von überschüssigem Chlornatrium immer Natriumborat und Chlorkalium, wie direkte Versuche bewiesen; nur drei Boratgruppen sind also zu berücksichtigen.

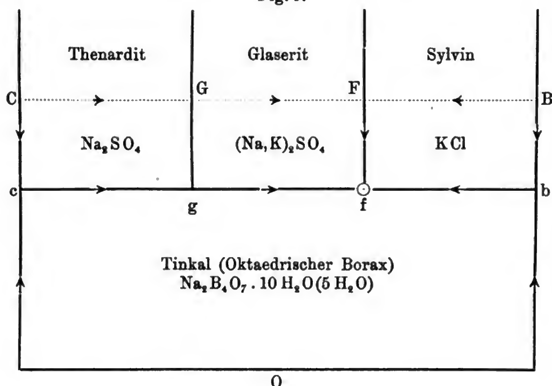
I. Die Natriumborate (Tinkal und oktaedrischer Borax)[1].

Die Mitberücksichtigung der Natriumborate bringt in das Löslichkeitsdiagramm einen Zusatz, vollständig dem analog, welchen Calciumchlorid (S. 10) brachte. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß Natriumborat in zwei Formen vorkommt, als Borax oder Tinkal, $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$, und als oktaedrischer Borax, $Na_2B_4O_7 . 5 H_2O$, welche eine Umwandlungstemperatur von 60° trennt[2]. Beide sind natürlich aufgefunden, aber das Dia-

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wissensch. 1905, S. 1086. — [2]) Horn und Wegener, Amer. Journ. of Science 30, 344. Horn findet (Amer. Chem. Soc. J. 37, 619) noch eine Umwandlung bei 47° 45, was nachzuprüfen wäre. Dukelski, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1906 (2), S. 43.

gramm für 25° und 83° erfährt dadurch nur eine Ausdehnung an der unteren Grenze *BC*, wie Fig. 9 zeigt.

Fig. 9.



Die Felder für Thenardit, Glaserit und Sylvin sind über *BC* hinaus entwickelt, indem boraxhaltige Lösungen mit berücksichtigt sind, in denen auf der Grenze *bc* Sättigung an Borax eintritt. Oberhalb *BC* tritt Magnesium in den Lösungen auf, was durch die geringe Löslichkeit von Magnesiumborat Borax ausschließt. Genau genommen ist oberhalb *BC* das Magnesium überwiegend $Mg > B_4O_7$, unterhalb dagegen $Mg < B_4O_7$, während auf *BC* $Mg = B_4O_7$ ist.

Wiewohl obige Figur sowohl für 25° als für 83° die Verhältnisse wiedergibt, ist zu berücksichtigen, daß bei 25° Borax mit 10 Wassermolekülen auftritt, der zuerst im Kristallisationsendpunkt *f* mit kleinster Maximaltension bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit bei 35°5 von Pentahydrat verdrängt wird; bei 39° hat dieses den Borax ganz ersetzt.

Die Löslichkeitsbestimmungen, welche die neuen konstanten Lösungen der Figur festlegen, ergaben folgendes:

Sättigung an Borax, Chlornatrium und	In Mol. auf 1000 H_2O			
	Na_2Cl_2	K_2Cl_2	Na_2SO_4	$Na_2B_4O_7$
O. ohne weiteres (25°)	54,0	—	—	1,0
O. „ „ (83°)	50,5	—	—	8,9
b. Chlorkalium (25°)	45,5	19,5	—	1,4
b. „ (83°)	33,0	39,5	—	19,1
c. Natriumsulfat (25°)	49,5	—	12,5	1,1
c. „ (83°)	52,0	—	9,0	10,1
f. Chlorkalium und Glaserit (25°)	45,0	18,5	4,5	1,5
f. „ „ „ (83°) .	29,0	40,5	4,5	19,7
g. Natriumsulfat „ „ (25°) .	43,5	9,0	14,5	1,2
g. „ „ „ (83°) .	30,5	21,0	11,0	13,5

II. Die calciumhaltigen Borate.

A. Boronatrocalcit und entsprechendes Tetrahydrat.

Die calciumhaltigen Borate lassen sich in zwei Gruppen teilen, je nachdem es sich um ihre Doppelverbindungen mit Natrium handelt oder um die einfachen Salze. Erstere, welche nach der Regel über den Einfluß von Valenz auf Verzögerung leichter zu verfolgen sind, seien auch hier vorangestellt. Es waren diesbezüglich als Naturvorkommnisse Boronatrocalcit und Franklandit bekannt, welch letzterer sich nach unserer Untersuchung als identisch mit ersterem herausstellte[1]), wogegen ein neues Hydrat $NaCaB_5O_9 . 4\,H_2O$ sich darstellen ließ[1]), das bis jetzt (vielleicht wegen der etwas hohen Bildungstemperatur) in der Natur nicht aufgefunden wurde.

1. Boronatrocalcit.

Der Boronatrocalcit ($NaCaB_5O_9 . 8\,H_2O$) kommt neben Chlornatrium, Gips und Glaubersalz vor[2]); derselbe wurde von de Schulte[3]) künstlich erhalten aus Borax und Chlorcalcium.

Das Verfahren, welches zur Darstellung größerer Mengen besonders geeignet erscheint, beruht auf Verwendung des später zu beschreibenden, leicht erhältlichen Calciummonoborats (CaB_2O_4

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1907, S. 301. — [2]) Naumann-Zirkel, 14. Aufl., S. 523. — [3]) Compt. rend. 132, 1576.

$.6H_2O$) z. B. 110 g mit 40 g Borsäure, 100 g Borax und 450 g Chlornatrium (welches lediglich zur Beschleunigung dient) in $2^1/_2$ Liter Wasser gelöst. Nach Impfung (Schütteln zum Vorbeugen des Zusammenbackens) entsteht in ein paar Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in fast theoretischer Ausbeute Boronatrocalcit; die Verwandlung ist mikroskopisch leicht verfolgbar, und Auswaschen nach Absaugen und Umrühren mit Wasser (50 prozentigem, dann gewöhnlichem Alkohol) bis zur Entfernung des Chlors gibt nach Trocknen ein analysenreines Produkt[1]).

2. Natriumcalciumborattetrahydrat[2]).

Der Boronatrocalcit bildet bei Temperaturen, die noch innerhalb der Möglichkeit bei natürlicher Salzbildung liegen, ein niederes Hydrat $NaCaB_5O_9 . 4H_2O$ (das anfangs für ein Calciumborat gehalten wurde):

CaO	Na_2O	B_2O_3	H_2O	
16,3	(9,3)	53,2	21,2	(gef.)
16,8	9,3	52,4	21,5	(ber.)

Wiewohl diese Verbindung noch nicht als Naturprodukt gefunden wurde, ist doch ihre natürliche Bildungstemperatur bestimmt, weil dieselbe unter der gewählten oberen Grenze von 83° liegt. Dazu ist zunächst zu überlegen, was auch später näher zu erörtern ist, daß die Doppelborate von Natrium und Calcium nur in Lösungen sich bilden können, die ziemlich reich an Borax sind, also unterhalb der gestrichelten Grenzlinie in Fig. 9, S. 47. Die tiefste Temperatur, bei der sich der Boronatrocalcit entwässern wird, liegt offenbar im Kristallisationsendpunkt *f*, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlornatrium, Borax, Chlorkalium und Glaserit. So ist im Dilatometer Boronatrocalcit mit dessen niederem Hydrat und den erwähnten Salzen unter Anfeuchten mit etwas gesättigter Lösung untersucht. Nach Umwandlung des zugesetzten Borax in die oktaedrische Form ließ sich der Wasserverlust in

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 566. — [2]) Ebendas. 1907, S. 301.

Boronatrocalcit an der begleitenden Ausdehnung verfolgen, die sich noch bei 51° zeigte. Die Bildungstemperatur liegt also noch etwas höher als diejenige von $MgNa_6(SO_4)_4$ (bei 46°), womit das bisherige Fehlen als Naturprodukt zusammenhängen dürfte: das erwähnte Doppelsulfat fand Kubierschky eben erst 1902[1]), und seitdem wurde es nur noch einmal von Precht in Neu-Staßfurt wiedergefunden.

B. Die Calciumborate.

Von den natürlich aufgefundenen Calciumboraten, Pandermit, Colemanit und Borocalcit, gelang die künstliche Darstellung und Verfolgung der Existenzbedingungen für die ersteren beiden; Borocalcit dagegen, angeblich $CaB_4O_7 . 4\,H_2O$, ließ sich trotz ziemlichen Bemühens nicht künstlich erhalten; da Anfrage bei den Bezugsquellen auch vergeblich war, erscheint die Existenz des betreffenden Minerals zweifelhaft[2]), dasselbe schied daher aus der Untersuchung aus.

1. Pandermit.

Da über die Zusammensetzung des in Begleitung von Gips aufgefundenen Pandermits (Priceïts) verschiedene Angaben vorliegen[3]) und das Verhältnis zwischen CaO und B_2O_3 einerseits als 2:3, andererseits als 4:5 angegeben wird, wurde die Analyse neu aufgenommen und ergab bei einem natürlichen Produkt von Panderma:

31,7 Proz. CaO 49,8 Proz. B_2O_3 18,4 Proz. H_2O.

Dies Ergebnis ist in vollständigem Einklang mit dem letztvorliegenden von Kraut:

32,3 Proz. CaO 49,9 Proz. B_2O_3 18,2 Proz. H_2O,

[1]) Vielleicht wäre auch das Ermitteln des etwaigen Vorkommens von Tetrahydrat eine geeignete Verbandsaufgabe. — [2]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1907, S. 652. — [3]) Ebendas. 1906, S. 566. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, vom Rath, 1878, S. 1220; Rammelsberg, 1884, S. 1926; Whitefield, 1887, S. 450; Gilbert, 1893; Kraut, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 165.

was mit dem Verhältnis 4:5 zwischen CaO und B_2O_3 stimmt und der Formel $Ca_8B_{20}O_{38} . 15 H_2O$ entspricht, welche verlangt:

31,7 Proz. CaO 49,4 Proz. B_2O_3 18,9 Proz. H_2O.

Daß so einfache Verbindungen wie Pandermit und Colemanit, die nichts anderem als Hydrate von saurem Calciumborat entsprechen, noch nicht künstlich dargestellt sind, hängt mit der mehrfach erwähnten Verzögerung zusammen, der man bei Boraten zweiwertiger Metalle auf Schritt und Tritt begegnet, und die sich in der Mittelvalenz ausdrückt. Sie beträgt bei Pandermit:

$$\frac{16 + 60 + 60}{8 + 20 + 45} = 1,86.$$

Für B ist hier im Zähler 3, im Nenner 1 genommen, entsprechend S. 45. Die Darstellung von Pandermit bringt danach Schwierigkeiten mit sich, welche diejenigen bei den behandelten Kalkmineralien (S. 35) noch übersteigen.

Schon die einfachere Aufgabe, Calciumborate kristallinisch zu erhalten, ohne dabei noch besonders die natürlichen zu berücksichtigen, ist nicht so ganz leicht. Sie wurde von Ditte bis zu einer gewissen Grenze gelöst [1]).

Auf dieser Arbeit wurde dann weiter fortgebaut, auf gewöhnlich chemischem Wege zunächst, in der Richtung der natürlichen Borate, die sich dabei buchstäblich verbarrikadiert zeigen durch andere weniger stabile (näher liegende im Sinne des freien Energieinhalts, nach Ostwald). An anderer Stelle ist das Resultat dieser letzten gemeinschaftlich mit Meyerhoffer [2]) und mit Behn [3]) ausgeführten Untersuchung veröffentlicht. Pandermit bekommt man so allerdings, aber infolge Auftretens von Zwischenprodukten erst auf folgendem Umweg:

1. Bildung von Calciummonoborathexahydrat, $CaB_2O_4 . 6H_2O$, aus Kalk und Borsäure bei gewöhnlicher Temperatur, indem z. B. 12,4 g Borsäure, 11,4 g Ätzkali und 11 g wasserfreies Chlorcalcium in je 100 ccm Wasser gelöst werden. Von der Chlorcalciumlösung

[1]) Ann. d. chim. et d. phys. (5) 30, 248. — [2]) Liebens Festschrift. — [3]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 653; Dawson and Williams, Journ. of Phys. Chem. 1900, S. 370.

werden 10 ccm der Kalilauge hinzugegeben und die Flüssigkeit, um Calciumcarbonat zu entfernen, vom Niederschlage abgesaugt; dann wird das übrige Chlorcalcium hinzugefügt und so eine Kalkmilch erhalten. Von dieser wird der warmen Borsäurelösung soviel hinzugegeben, daß eben eine bleibende Trübung entsteht, dann wird abfiltriert. Die in einer Flasche befindliche Kalkmilch wird nun mit Hexahydrat geimpft und ihr unter Umschütteln die obige neutralisierte Borsäurelösung, je 10 ccm pro Minute, zugesetzt. Am besten wird die Boratbildung mikroskopisch verfolgt, eventuell durch langsameren Zusatz der Borsäure die Kristallausbildung befördert. Sehr wesentlich ist, daß man nicht über den neutralen Punkt hinausgeht, weil sonst amorphe Produkte entstehen. Mikroskopisch läßt sich das kontrollieren, auch (in einer Probe) mit Phenolphtaleïn nach Zusatz von Mannit. Ein kleiner Kalküberschuß läßt sich durch Waschen oder etwas Chlorammonium entfernen. Da das Borat von anderer Seite als Heptahydrat angesprochen wurde, ist die Analyse von Herrn Kusel wiederholt:

CaO	B_2O_3	H_2O	
23,9	29,1	46,4	(Kusel)
23,9	29,3	46,6	(van't Hoff)
23,9	29,9	46,2	($CaB_2O_4 . 6 H_2O$).

2. Bildung von Dicalciumtriboratnonohydrat. Wird obiges Hexahydrat (25 g) mit Borsäurelösung (8,6 g auf 150 ccm) bei 100° erwärmt, unter Umrühren zur Verhütung des Zusammenbackens, so entsteht, zumal nach Einimpfung, allmählich $Ca_2B_6O_{11} . 9 H_2O$:

23,2 Proz. CaO	43,7 Proz. B_2O_3	33,8 Proz. H_2O	(gef.)
23,1 „ „ „	43,4 „ „ „	33,5 „ „ „	(ber.)

in wohlausgebildeten augitähnlichen Kristallen. Vorübergehend zeigt sich hier mitunter die Bildung eines Monocalciumborattetrahydrats in zwei verschiedenen Formen, nachdem das Hexahydrat sich in Pseudomorphosen von Bihydrat verwandelt hat.

3. Bildung von Dicalciumtriboratheptahydrat. Wird das vorhergehende Salz noch länger, nach Einimpfen mit Hepta-

hydrat, bei 100° mit 3proz. Borsäurelösung erhitzt, so entsteht das Heptahydrat allmählich in wohlkristallisierten Rechtecken:

26,0 Proz. CaO	47,0 Proz. B_2O_3	28,1 Proz. H_2O	(gef.)
25,1 „ „ „	46,8 „ „ „	28,1 „ „ „	(ber.)

4. Pandermit entsteht schließlich, wenn letztere Verbindung mit gesättigter Chlorkaliumlösung gekocht wird, wobei das Chlorkalium lediglich zur Beschleunigung dient.

Dies alles ist etwas ausführlich beschrieben, damit sich zeigt, wie umständlich der direkte chemische Weg ist; man begegnet auf demselben bis zu sechs Zwischenprodukten. Benutzt man die geologischen Andeutungen, so gestaltet sich die Lösung viel einfacher, wie sich bei den Anwendungen zeigen wird.

2. Colemanit.

Der Colemanit ist zuerst von Hanks aufgefunden, in Begleitung von Pandermit [1]).

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Colemanits, $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$, ist in der Literatur zweimal als Kunstprodukt erwähnt, bevor der Colemanit natürlich aufgefunden wurde. Einmal wird dieselbe von Rose als amorphes Produkt beschrieben [2]); das andere Mal erwähnt sie Kraut als Entwässerungsprodukt des entsprechenden Hexahydrats [3]). Bei dem schwierigen Entstehen des Colemanits, welches wiederum mit der ziemlich hohen Mittelvalenz:

$$\frac{4+18+20}{2+6+15}=1{,}83$$

zusammenhängen dürfte, können die erwähnten Körper mit dem Colemanit unmöglich identisch sein, sind auch nicht kristallinisch.

Die künstliche Bildung von Colemanit gelang auf dem S. 51 beschriebenen Wege aus dem höheren Hydrat $Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$; wird dasselbe mit überschüssiger Lösung von Chlorkalium (Chlornatrium wird wohl dasselbe ergeben) gekocht, so entsteht Pandermit; wird dasselbe dagegen im Dilatometer, nach Einimpfung mit

---

[1]) Naumann-Zirkel, 14. Aufl., S. 523. — [2]) Ann. der Pharm. 84, 228. — [3]) Arch. f. Pharm. 111, 24, 22.

Colemanit, erhitzt (bei 83°), nach Anfeuchten mit gesättigter Chlornatriumlösung — Zusatz von 4,8 Proz. Borsäure würde sich zur Vorbeugung etwaiger Pandermitbildung empfehlen —, so entsteht unter Kontraktion in 48 Stunden der Colemanit [1]):

CaO	B_2O_3	H_2O	
27,2	50,6	21,8	Proz. (gef.)
27,2	50,9	21,9	„ (ber.)

Auch das spezifische Gewicht ergab sich, identisch mit demjenigen des natürlichen, auf 2,42. Alles kommt also darauf hinaus, daß Dicalciumtriboratheptahydrat beim Erhitzen in neutraler Lösung, unter Verlust von Borsäure, Pandermit bildet, beim Erhitzen mit wenig Flüssigkeit, die alsbald durch Pandermitbildung sauer wird, sich in Colemanit verwandelt; Chlorkalium und Chlornatrium sind dabei nur Beschleuniger. Dementsprechend vollzieht sich auch die Bildung von Colemanit, und zwar in besonders guter Ausbildung [2]), beim Erhitzen (bei 83°) von obigem Heptahydrat oder dem entsprechenden Nonohydrat mit 4,8 Proz. Borsäurelösung; Wochen sind dazu jedoch nötig, bei welchen langwierigen Operationen sich besonders für die Borate Porzellanflaschen empfehlen [3]).

C. Das Auftreten der calciumhaltigen Borate in den natürlichen Salzlagern.

Von den vier verfolgten calciumhaltigen Boraten können drei, Boronatrocalcit, Pandermit und vielleicht auch Colemanit, schon von 25° an, unserer unteren Temperaturgrenze, auftreten. Für Pandermit war das schon durch das Zusammenvorkommen mit Gips (statt Anhydrit) wahrscheinlich, und derselbe hielt sich auch bei 25° unverändert in der an Chlornatrium, Chlorkalium und Glaserit gesättigten Lösung *F* der Fig. 9 [4]); Colemanit bildet sich in Berührung damit zwar noch aus dem entsprechenden Heptahydrat, wie die Kontraktion im Dilatometer zeigte [5]), wird

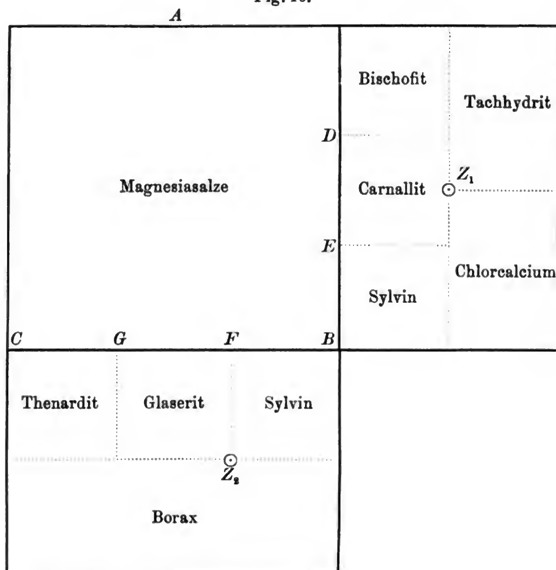
---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 689. — [2]) Ebendas. 1907, S. 624. — [3]) Eine systematische Untersuchung der Calciumborate käme wohl als lohnende Verbandsaufgabe in Frage. — [4]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1907, S. 652. — [5]) Ebendas. 1906, S. 689.

sich aber wohl in neutraler Lösung (im Dilatometer häuft sich die hierbei abgespaltene Borsäure an) in Pandermit verwandeln. Das noch nicht natürlich aufgefundene niedere Hydrat von Boronatrocalcit tritt erst oberhalb 51° (S. 50) auf.

Was nun die Lösungen betrifft, aus denen sich bei 25° die drei in Frage kommenden Borate bilden, so gibt die Fig. 10 hierüber Aufschluß.

Fig. 10.



Das gesamte Gebiet zerfällt in drei Teile:

1. *ABC*, wo Magnesium und Sulfate vorherrschen,

2. rechts von *BD*, wo Calcium und Chloride vorherrschen, im allgemeinen wo $Ca > SO_4$ ist,

3. unterhalb *BC*, wo Borate und Calcium vorherrschen, im allgemeinen wo $B_2O_4 > Mg$ ist.

Im ersten Gebiet *ABC* spielen die calciumhaltigen Borate

keine wesentliche Rolle; sie werden, durch die kombinierte Wirkung von Magnesium und Sulfaten, in magnesiumhaltige Borate und calciumhaltige Sulfate verwandelt und mögen höchstens an den Grenzen *BD* und *BC* existenzfähig sein.

Rechts von *BD* liegen die Verhältnisse dadurch einfach, daß wegen der Neutralität der dort vorhandenen Lösungen Colemanit ausgeschlossen ist. Nur Pandermit und Boronatrocalcit kommen in Frage; letzteres tritt dann dadurch in den Hintergrund, daß es durch Chlorcalcium, bei genügender Konzentration, sich in Calciumborat, also hier Pandermit, verwandelt. Jedoch ist wahrscheinlich Boronatrocalcit nicht ganz ausgeschlossen, da es sich in gesättigter Chlornatriumlösung aus Calciumborat unter Bildung von Chlorcalcium bis zu einer gewissen Konzentration bilden kann [1]). Im wesentlichen ist also von den calciumhaltigen Boraten rechts von *BD* nur Pandermit zu erwarten.

Unterhalb *BC* sind die obigen vereinfachenden Momente nicht vorhanden; der gelöste Borax als Biborat schließt Colemanit nicht aus und ermöglicht natürlich die Bildung von Boronatrocalcit. Letzterer beherrscht das ganze Gebiet, wo Sättigung von Borax vorliegt, und wird nur, von 51° an, durch sein niederes Hydrat verdrängt. Bei 25° scheint der Boronatrocalcit auch das ganze Gebiet bis *BC* zu beherrschen und wird nur in unmittelbarer Nähe dieser Grenze von Pandermit verdrängt. Wohl erst bei höherer Temperatur schiebt sich dann der Colemanit zwischen beide und drängt bei ansteigender Temperatur Boronatrocalcit fast bis zu der durch Z_2 gehenden Boraxgrenze zurück.

III. Die magnesiumhaltigen Borate.

A. Kaliborit.

Von den magnesiumhaltigen Boraten, Kaliborit, Pinnoit, Ascharit, Boracit und Sulfoborit, sei zunächst der Kaliborit, $KMg_2B_{11}O_{19} . 9\,H_2O$, behandelt, der als alkalihaltig dem Boronatro-

[1]) Hier liegt eine zweite Möglichkeit von Chlorcalciumbildung in den natürlichen Lagen vor (S. 44), und es wäre vielleicht wertvoll, dieselbe zu verfolgen; die Luftkohlensäure muß dabei eine Rolle spielen.

calcit, $NaCaB_5O_9 . 8H_2O$, zur Seite steht, aber entsprechend der höheren Mittelvalenz:

$$\text{Kaliborit} \quad \frac{1+4+33+36}{1+2+11+27} = 1{,}8$$

$$\text{Boronatrocalcit} \quad \frac{1+2+15+32}{1+1+5+24} = 1{,}61$$

schwieriger darstellbar ist und bei Aufnahme dieser Arbeiten noch nicht künstlich erhalten war.

Von den seither ausgearbeiteten Darstellungsweisen[1]), von denen eine auf direkte Bildung aus den beiden Boraten beruhend theoretisch am einfachsten ist, ergab dennoch folgendes Verfahren das beste Produkt:

30 g Borsäure BO_3H_3, 50 g Chlornatrium, 100 g Chlorkalium und 100 g Borax werden in 450 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 53 g Magnesiumchlorid ($MgCl_2 . 6H_2O$) in 50 ccm Wasser zugegeben; nach Impfung mit Kaliborit wird das ganze in einer Porzellanflasche, unter öfterem Rühren und Schütteln zur Vorbeugung von Krustenbildung, bei 100° erhitzt; die mikroskopische Verfolgung zeigt nach 6 × 24 Stunden die vollständige kristallinische Ausbildung des Produkts (51 g), dessen Analyse der Zusammensetzung von Kaliborit entsprach. Da über diese Zusammensetzung verschiedene Angaben vorlagen, ist sie noch etwas eingehender verfolgt.

In den Salzlagern[2]) tritt Kaliborit neben Kainit auf, öfters Pinnoit umwachsend und offenbar ein Umwandlungsprodukt desselben durch kainitbildende Laugen; an Hand dieser geologischen Beobachtung ist dann auch obiges Darstellungsverfahren ausgearbeitet. Ein besonders sorgfältig dargestellter Kaliborit ergab Zahlen, welche die unzweideutige Identität mit dem Naturprodukt dartun und am besten noch mit Feits Ergebnissen stimmen, dennoch sich durch $KMg_2B_{11}O_{19} . 9H_2O$, eine etwas einfachere Formel als die Feitsche, wiedergeben lassen:

---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 1008; 1904, S. 936. — [2]) Feit, Chem.-Ztg. 13, 1188 und 15, 115; Milch, Zeitschr. f. Krist. und Min. 18, 478; Luedecke, ebendas., 18, 481.

MgO	K_2O	B_2O_3	H_2O	Spez. Gew.	Autor
12,06	6,48	(57,46)	24,0	2,05 (20°)	Feit
13,8	8,1	52,4	23,8	2,127	Milch
12,2	7,4	(56,3)	24,1	2,109—2,129 (10°)	Luedecke
11,7	6,7	57,3	24,5	2,08 (21°)	van 't Hoff
12,0	7,0	57,0	24,0	—	berechnet

B. Die Magnesiumborate.

Einleitend möge ein charakteristischer Zug hervorgehoben sein, welcher die Magnesiumborate:

1. Pinnoit . . . . . $MgB_2O_4 . 3H_2O$ und
2. Ascharit . . . . . $MgBO_3H$,

von den Boraten des Calciums, in deren natürlichem Vorkommen, unterscheidet. Faßt man nämlich die Monoborate vom Typus $\overset{II}{M}B_2O_4$ als neutral auf, so sind die natürlichen Calciumborate sauren Charakters, die Magnesiumborate neutral oder alkalisch. Offenbar hängt dies mit der Tatsache zusammen, daß neutrales Calciumborat und auch der saure Pandermit in Berührung mit Wasser stabil sind (die an beiden gesättigte Lösung hat ein Verhältnis von CaO und B_2O_3, das zwischen 1:1 und 4:5 liegt), während erst Colemanit in Berührung damit Borsäure verliert, unter Pandermitbildung (in der an beiden gesättigten Lösung ist $CaO:B_2O_3$ kleiner als 2:3). Bei Magnesium dagegen wird, wie nachher zu zeigen, auch das neutrale Borat ähnlich angegriffen und bildet basisches. Vom chemischen Standpunkt entspricht dies offenbar der Tatsache, daß Kalk eine stärkere Base ist als Magnesia, also die Borsäure fester bindet; damit ist aber gleichzeitig ein weiterer Einblick gewonnen in das Verhältnis zwischen Base und Borsäure, das abnimmt von Magnesia zu Kalk, zu Natron, zu Kali, wie folgender Überblick zeigt:

$MO (M_2O) : B_2O_3$	Mineral	Base
2 : 1	Ascharit	Magnesia
1 : 1	Pinnoit	"
4 : 5	Pandermit	Kalk
2 : 3	Colemanit	"
3 : 5	Boronatrocalcit	Natron und Kalk
1 : 2	Tinkal	Natron
5 : 11	Kaliborit	Kali und Magnesia

Hiermit hängt auch wohl das Fehlen von Boraten schwächerer Basen in den neptunischen Bildungen zusammen.

1. Pinnoit.

Der Pinnoit, $MgB_2O_4 . 3H_2O$, wurde von Staute[1]) beschrieben; derselbe kommt in den höheren Schichten von Kainit in Knollen vor, die meistens mit Boracit verwachsen und anscheinend daraus entstanden sind. Die künstliche Darstellung, welche auch erst im Laufe dieser Arbeiten, an Hand der Andeutungen durch das natürliche Auftreten, gelang[2]), gestaltete sich folgenderweise:

100 g Borax (in 450 ccm Wasser gelöst) wurden mit 53 g Magnesiumchloridhexahydrat (in 50 ccm Wasser gelöst) zusammengebracht und nunmehr auf dem Wasserbade — nach Zusatz von 70 g $MgCl_2 . 6H_2O$ — 60 g Wasser durch Einengen entfernt. Dann wurde mit etwas Pinnoit geimpft und bei 100° in einer Porzellanflasche erwärmt. Nach fünf Tagen hatte sich die Verwandlung in Pinnoit vollzogen, wie das mikroskopische Aussehen und die Analyse der erhaltenen 33 g zeigte; die Entfernung der Mutterlauge geschah durch Absaugen, Waschen mit Wasser bis zur Entfernung des Chlors, Waschen mit Alkohol und Trocknen:

24,7 Proz. MgO	(42,3) Proz. B_2O_3	33 Proz. H_2O	(gefunden)
24,5 " "	42,6 " "	32,9 " "	(berechnet).

Pinnoit war von den sechs noch nicht künstlich erhaltenen Salzlagerboraten dasjenige mit der kleinsten Mittelvalenz:

---

1) Berl. Ber. **17**, 1584; Zeitschr. f. Krist. **11**, 336. — 2) Sitzungsber. der Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 805.

$$\frac{2 + 6 + 12}{1 + 2 + 9} = 1,67$$

und dessen künstliche Darstellung gelang dementsprechend zuerst.

2. Ascharit.

Ascharit (nach Aschersleben) wurde von Feit entdeckt und beschrieben [1]); er fand sich vor im Kainit und Steinsalz von Schmidtmannshall und Vienenburg (neben Sylvin und Leonit [2]). Kürzlich wurde er auch von Precht in Neu-Staßfurt aufgefunden neben Kainit und Leonit.

Bei der Neuaufnahme der Untersuchung dieses Minerals, das mir in verschiedenen Proben von zwei Quellen zur Verfügung gestellt wurde, fand ich zunächst in einem der Prechtschen Handstücke auch noch Polyhalit. Der möglichst gut abgetrennte Ascharit, ausgewaschen und getrocknet, wurde dann analysiert. Hierbei ist das frühere Verfahren wegen der Schwerlöslichkeit des Ascharit in verdünnter ($^1/_{10}$ n) Salzsäure, die sehr charakteristisch ist beim Vergleich mit den anderen Magnesium- und Calciumboraten, dahin abgeändert, daß die Lösung (statt im Becherglas) in verschlossener Flasche auf dem Wasserbad vorgenommen wurde, was immerhin einige Stunden in Anspruch nimmt. Die Analyse ergab:

MgO	B_2O_3	H_2O	Spez. Gew.
47,0	41,5	11,3	2,7 (Muster von Precht)
46,9	41,7	11,2	2,7 („ „ Feit)
47,1	41,5	11,4	Analyse von Feit
47,8	41,5	10,7	ber. nach $MgBO_3H$

Der Ascharit ist also unter sämtlichen Boraten, die in den Salzlagern vorkommen, der einfachst zusammengesetzte; im schroffen Widerspruch damit steht die Schwierigkeit seiner künstlichen Darstellung; und gerade dies Beispiel zeigt den Unterschied zwischen organischer und Mineralsynthese: Bei jener ist es wesent-

[1]) Naumann-Zirkel, 14. Aufl., S. 523; Schulze, Harzmineralien, S. 72; Chem.-Ztg. 15, 327. — [2]) E. Erdmann, Deutschlands Kalibergbau 1907 (2), 7.

lich der komplizierte Bau, welcher die Schwierigkeit bedingt, bei dieser die Verzögerung bzw. die hohe Mittelvalenz; diese ist beim Ascharit:

$$\frac{2+3+1}{1+1+1} = 2.$$

Hier liegt also voraussichtlich die bisher maximale Verzögerung vor, und dementsprechend äußert sich dieselbe auch zum ersten Mal auffallend beim chemischen Angriff, indem, wie erwähnt, Ascharit von verdünnter Salzsäure schwer (im Vergleich wenigstens mit den anderen Boraten) angegriffen wird.

Aus dem geologischen Befunde war schon einiges über die Bildung von Ascharit zu entnehmen. Das Vorkommen neben Kainit und Leonit deutet die Lösungen an, aus denen es (neben Polyhalit) entstanden ist, und welche für 25° durch die Grenzlinie *WP* (Fig. 12, S. 29, Heft I) angegeben sind. Überdies macht das Vorkommen neben Leonit wahrscheinlich, daß zur Bildung von Ascharit keine höheren Temperaturen erforderlich sind, da Leonit schon oberhalb 61° ganz fortfällt.

Weitere Andeutungen wurden dann erhalten beim Verfolgen der Umgrenzung der Magnesiumborate, zunächst (weil am leichtesten) bei 83°. Dies Gebiet ist, wie früher bemerkt wurde, wesentlich auf *ABC* in Fig. 10, S. 55 beschränkt, und das Schema für diese Temperatur gestaltet sich, wie Fig. 11 a. f. S. angibt.

Um über die Umgrenzung der einzelnen Borate orientiert zu sein, wurde jede der in Fig. 11 angedeuteten Lösungen (soweit sie magnesiumhaltig sind) mit einer kleinen Menge Borax beschickt und in Porzellangefäßen bei 83° sich selbst längere Zeit überlassen. Die mikroskopische Beobachtung der anfangs amorphen Ausscheidung zeigte folgendes:

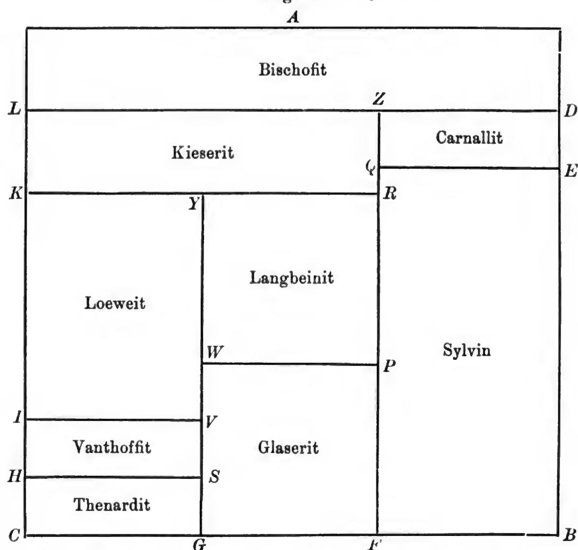
Pinnoit entstand in *A*, *L*, *Z*, *D*, *E*, *Q*, *R*, *Y*, *K*, *I* und *H*;

Kaliborit bildete sich in *P*.

Eine neue Form entstand, wenig gut ausgebildet, aber doch charakteristisch, als kleine Sphäroliten in *S*, *V* und *W*; dieselbe zeigte sich auch allmählich neben Kaliborit in *P*, und neben Pinnoit in *Y*, *K*, *I* und *H*.

Die Analyse des so aufgefundenen neuen Produkts, welches in *S* sich am besten ausgebildet zeigte, ergab 31 Proz. MgO, 27 Proz. B_2O_3 und 42 Proz. H_2O, was $MgBO_3H.H_2O$ sehr annähernd entspricht. Es handelt sich also um eine mit Ascharit $MgBO_3H$ verwandte Verbindung, die davon nur durch Mehr-

Fig. 11.



gehalt von Wasser sich unterscheidet. Ascharit entsteht demnach voraussichtlich aus magnesiumchloridarmen bzw. -freien Lösungen, während magnesiumchloridreichere Lösungen vorwiegend Pinnoit bilden.

Um nun weiter in der Richtung von Ascharit vorzudringen, nachdem die Lösungen, aus denen sich basische Magnesiumborate bilden können, bekannt geworden waren, standen zwei Wege frei: die systematische Entwässerung des oben erhaltenen basischen Salzes oder, um möglichst Zwischenstufen zu entgehen, das Einbringen der im Sinne Ostwalds nächstliegenden Verbindung in

die zur Bildung geeignete Lösung. Die natürlichen Begleiter kommen dabei zuerst in Frage, und so richtete sich die Untersuchung auf Pinnoit. Tatsächlich verwandelte sich in gesättigter Chlornatriumlösung Pinnoit unter Abgabe von Borsäure, und als bei 83° das Verhältnis zu Magnesia 1:2 (wie in Ascharit) geworden war, wies die Analyse auf $(MgBO_3H)_2H_2O$, also wiederum ein Schritt weiter im Sinne von Ascharit. Aber erst bei entsprechenden Versuchen im Einschmelzrohr (bei 150°) stellte sich nach acht Tagen im Produkt die für Ascharit so charakteristische Schwerlöslichkeit in verdünnter Salzsäure ein, und nach Auswaschen damit entsprach die Analyse demselben schon ziemlich annähernd:

MgO Proz.	B_2O_3 Proz.	H_2O Proz.	Verunreinigung (Glasbestandteile)
47,7	37,7	12,4	2,2 Proz.
48,7	38,5	12,8	—
47,8	41,5	10,7	berechnet für $MgBO_3H$

Ähnliche Versuche mit Boracit werden wahrscheinlich ein besseres Resultat ergeben; er verwandelt sich bei 83° in Flüssigkeiten, die zur Bildung von basischen Magnesiumboraten geeignet sind (z. B. I, Fig. 11), in haarfeine, gebogene, asbestähnliche Nadeln, die wohl Ascharit sein dürften. Die Verwandlung ist indes eine überaus langsame[1]).

C. Das Auftreten der magnesiumhaltigen Borate in den natürlichen Lösungen.

Wie schon oben erwähnt, ist das Gebiet der magnesiumhaltigen Borate beschränkt auf *ABC* der Fig. 10, S. 55. Wie dieselben sich darüber verteilen, läßt sich nunmehr auch im wesentlichen übersehen. Es handelt sich um die ausführlich erörterten drei, Kaliborit, Pinnoit und Ascharit, und um die hier zu erwähnenden Boracit und Sulfoborit.

Der Boracit, $Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$, dessen Bildung wohl durch die Verzögerung am meisten erschwert sein dürfte, entsprechend

[1]) Vielleicht liegt auch hier eine geeignete Verbandsaufgabe vor.

der großen Mittelvalenz, der größten bei den in den Rahmen dieser Arbeit fallenden Körpern:

$$\frac{14 + 48 + 2}{7 + 16 + 2} = 2{,}56,$$

ist dennoch schon frühzeitig erhalten worden, weil die Abwesenheit von Wasser das Arbeiten bei beliebig hohen Temperaturen erlaubt. So wurde Boracit von Heintz und Richter[1]) durch Schmelzen von Borax mit überschüssigem Magnesiumchlorid erhalten; erst de Gramont[2]) erhielt denselben auf nassem Wege, allerdings bei 270°. Der Boracit kommt vor in Carnallit, Kainit und Hartsalz, neben Anhydrit und Gips.

Der Sulfoborit, $Mg_6B_4O_{10}(SO_4)_2 . 9H_2O$, verdient noch ein näheres Studium. Derselbe wurde von Naupert und Wense[3]) zuerst beschrieben als Vorkommnis im Carnallit (also neben Kieserit, Boracit und Anhydrit) und eingehender von Bücking[4]) und Thaddeeff[5]) untersucht. Von der Inangriffnahme dieser Arbeit, besonders auch mit Rücksicht auf die künstliche Darstellung und das Existenzgebiet, mußte abgesehen werden, da mir die Laboratoriumstätigkeit auf längere Zeit ärztlich untersagt wurde[6]). Nur analytische Daten wurden noch gesammelt, qualitativ unter Leitung des Herrn Stock; die quantitative Analyse nach S. 46 ist durch die Anwesenheit von Sulfat erschwert:

MgO	B_2O_3	$MgSO_4$	H_2O	Autor
21,9	23,6	32,9	21,5	Naupert, Wense
22,3	19,8	33,7	23,4	Thaddeeff
17,8	20,5	—	22,1	van 't Hoff

Mit großer Wahrscheinlichkeit läßt sich aber aussagen, daß die künstliche Darstellung im Bereich des schon jetzt Ermöglichten liegt; die Mittelvalenz ist (für obige Formel nach Thaddeeff):

$$\frac{12 + 12 + 4 + 36}{6 + 4 + 2 + 27} = 1{,}64,$$

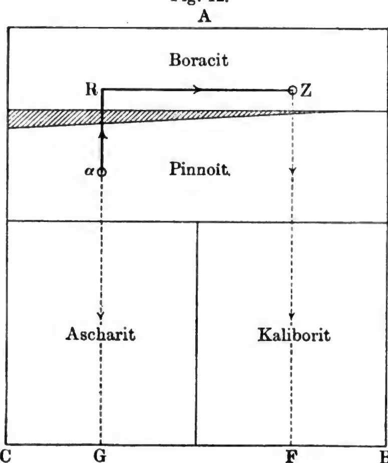
---

[1]) Pogg. Ann. **110**, 613. — [2]) Compt. rend. **111**, 43. — [3]) Berl. Ber. **26**, 873. — [4]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1893, S. 967. — [5]) Chem. Centralbl. 1897, II, S. 376. — [6]) Hier liegt wohl eine für das Verbandsunternehmen besonders geeignete Aufgabe vor, was mich um so eher veranlaßte, meine diesbezüglichen Versuche aufzugeben.

also kleiner als beim Pinnoit (1,67). Damit steht auch in Einklang, daß Sulfoborit sich verhältnismäßig schnell (wiewohl wenig) löst und sich also auch nicht allzu langsam bilden wird.

Die Eingliederung der fünf magnesiumhaltigen Borate in das Schema kommt durch Fig. 12 zum Ausdruck. Boracit liegt offenbar bei *A*, in den magnesiumchloridreichsten Lösungen; ihm gliedert sich dann Pinnoit an, der paragenetisch mit Boracit vorkommt; danach in den kaliumreichsten Lösungen bei *B* Kaliborit, der mit Pinnoit verwachsen auftritt. Der neben Boracit im Carnallit vorkommende Sulfoborit ist durch das schraffierte Feld angegeben. Für Ascharit bleiben dann die magnesium- und kaliumarmen Lösungen bei *C*. Die Meerwasserausscheidung ist durch αRZ angedeutet und wird später ausführlicher erörtert werden.

Fig. 12.



IV. Anwendungen.

A. Künstliche Mineralbildung.

Die nunmehr auch bei den Boraten gesammelten Erfahrungen über künstliche Darstellung von Mineralien haben einige Andeutungen gegeben, die hier erörtert seien, weil auch die Anwendung derselben mit Erfolg durchgeführt wurde.

Zuerst sei nochmals die Beziehung zwischen Mittelvalenz und Verzögerung zusammenfassend dargestellt. Diesbezüglich boten die Borate das schwierigste Problem. Indem bei den Chlo-

riden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium die Mittelvalenz sich zwischen 1 (bei Natrium- und Kaliumchlorid) und 1,7 (beim Langbeinit) bewegt, sind nach S. 35 die Grenzen bei den Kalksalzen 1,33 (für Tachhydrit) und 2 (für Anhydrit); bei den Boraten liegen dieselben zwischen 1,5 (für Borax) und 2,56 (für Boracit), wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Borax (Tinkal), $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$	1,5
Boronatrocalcit, $NaCaB_4O_9 . 8H_2O$	1,61
Oktaëdrischer Borax, $Na_2B_4O_7 . 5H_2O$ . . .	1,62
Pinnoit, $MgB_2O_4 . 3H_2O$	1,67
Sulfoborit, $Mg_6B_4O_{10}(SO_4)_2 . 9H_2O$	1,67
Tetrahydrat, $NaCaB_5O_9 . 4H_2O$	1,79
Kaliborit, $KMg_2B_{11}O_{19} . 9H_2O$	1,8
Colemanit, $Ca_2B_6O_{11} . 5H_2O$	1,83
Pandermit, $Ca_8B_{20}O_{38} . 15H_2O$	1,86
Ascharit, $MgBO_3H$	2,00
Boracit, $Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$	2,56

Die Verzögerung hat sich somit in den verschiedensten Stadien bei diesen Arbeiten gezeigt. Praktisch abwesend bei Körpern, wie Chlornatrium mit der Mittelvalenz 1, zeigt sie sich z. B. bei der Mittelvalenz 1,33 (bei Tachhydrit und Glaubersalz) in Bildung übersättigter Lösungen, deren Übersättigung jedoch durch Impfung leicht aufzuheben ist und so zu den klassischen Versuchen führt; sie hält hier wohl gleichen Schritt mit der Unterkühlung von Wasser, das ebenfalls eine Mittelvalenz 1,33 hat; in beiden Fällen hebt sich die Übersättigung so leicht auf, daß ein thermometrischer Fixpunkt dadurch festgelegt ist[1]), was schon beim Borax mit der Mittelvalenz 1,5 nicht mehr der Fall ist[2]), dessen Schmelzpunkt sogar bis um 10° falsch angegeben wurde. Dann kommen die schon vor diesen Arbeiten künstlich erhaltenen Mineralien Boronatrocalcit und oktaëdrischer Borax

[1]) T. W. Richards und R. C. Wells, Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 465. — [2]) T. W. Richards und J. B. Churchill, ebendas. **28**, 313. Von den zehn nach dieser Untersuchung für Fixpunkte in Anmerkung kommenden Verbindungen ist die höchste Mittelvalenz 1,35 bei $Na_3PO_4 . 12H_2O$.

mit 1,61 und 1,62; von Pinnoit mit 1,67 an diejenigen, welche erst bei dieser Untersuchung dargestellt wurden, während beim Ascharit mit 2 die Verzögerung sich auch chemisch, in auffälliger Resistenz gegen Säuren, zeigt. Im großen ganzen läßt sich wohl behaupten, daß bei dieser Mittelvalenz 2 ungefähr die Grenze erreicht ist desjenigen, was durch die beschriebenen Methoden erzielbar ist; noch beim Anhydrit mit der Mittelvalenz 2 ließ sich die Umgrenzung feststellen; beim Boracit mit 2,56 war das nicht mehr erreichbar. Bei den Silikaten ist wohl diese Verzögerung noch weiter fortgeschritten und verdeckt sogar die einfache Schmelzerscheinung [1]); zweifelsohne wäre hier auch wohl die künstliche Darstellung überaus schwierig, wenn nicht die durchwegs anhydrische Natur das Arbeiten bei hohen Temperaturen erlaubte; die hydratischen Silikate, besonders mehrwertiger Metalle, bieten demnach voraussichtlich der Mineralsynthese die schwierigsten Aufgaben unter den salzartigen Mineralien.

Faßt man an Hand dieser Vorbemerkung die künstliche Mineralbildung allgemeiner auf, so war in dieser Arbeit zu unterscheiden zwischen den Mineralien, welche die Hauptmasse bilden, und die im ersten Heft behandelt wurden, und den in kleinen Mengen vorkommenden sogenannten Leitmineralien, denen dieses Heft gewidmet ist.

Im ersten Fall, bei den Mineralien, welche die Hauptmasse bilden, war allerdings nur einmal die künstliche Darstellung eine ungelöste Aufgabe und zwar beim Doppelsalz, $MgNa_6(SO_4)_4$. Die befolgte Methode ist jedoch eine allgemein anwendbare; man hat nur im Schema der Lösungen (Tafel I, S. 29, Heft I) die Stelle aufzusuchen, in der die zur Bildung des Doppelsalzes nötigen wasserreicheren Bestandteile bei kleinster Tension zusammentreffen. Da sich obiges Salz aus Astrakanit, $MgNa_2(SO_4)_2 4H_2O$, und Thenardit, Na_2SO_4, aufbaut (unter Wasserverlust) und diese sich in *HS* treffen, während in *S* durch Mitanwesenheit von Glaserit die kleinste Tension besteht, ist die Lösung *S* mit den erwähnten Bestandteilen zu erhitzen. So entstand tatsächlich

[1]) Day, u. A., Mineral solution and fusion 1907.

das künstliche Salzmineral, dessen Bildung auch keine bedeutende Verzögerung im Wege steht [Mittelvalenz von $MgNa_6(SO_4)_4$ ist 1,45 [1])]. Auch hier war wieder auffallend, daß die rationelle einfache chemische Darstellungsweise, die ebenfalls zum Ziel führt, in Ausbildung und Reinheit des Produkts, bei denselben Vorsichtsmaßregeln, zurücksteht.

Bei den sogenannten Leitmineralien liegt eine doppelte Aufgabe vor. In erster Linie handelt es sich um die Lösung, aus der die Ausscheidung erfolgt ist; die Hauptmasse, in der das Mineral natürlich vorkommt, gibt dafür Andeutung. Dann aber gilt es die Form, in der die Bestandteile des Leitminerals zu verwenden sind. Jede derselben würde schließlich wohl zum Ziele führen, jedoch zu einer größeren oder kleineren Reihe von Zwischenstufen Anlaß geben, was zeitraubend ist und auch die Erkennung des Resultates erschwert. Sämtliche Zwischenstufen vermeidet man, wenn die (im Sinne Ostwalds) nächstliegende Form genommen wird, und diese deutet das natürliche Vorkommen selbst an, indem es die paragenetischen Leitmineralien sind. Darunter hat man dasjenige mit der kleinsten Mittelvalenz zu wählen.

Unter den Anwendungen, die von diesem Prinzip gemacht wurden, muß die künstliche Bildung von Pandermit und Colemanit hervorgehoben werden. Von den paragenetischen Boraten (S. 70) empfahl sich Boronatrocalcit durch die kleinere Mittelvalenz. So ließ sich Pandermit erhalten [2]) durch Zerfall von Boronatrocalcit in der bei 83° an Chlorkalium und Chlornatrium gesättigten Lösung; bei deren Siedepunkt erfolgt die Verwandlung in ein Produkt, dessen Analyse auf Pandermit stimmt, sofort; die kristallinische Ausbildung, begleitet von auftretender Doppelbrechung, entwickelt sich aber erst sehr allmählich und nimmt (im Porzellangefäß) drei bis vier Tage in Anspruch. In dieser Weise gab z. B. 5 g Boronatrocalcit in einer Lösung von 45 g NaCl und 55 g KCl in 180 g H_2O etwas mehr als 2 g analysenreinen Pandermit, was der Theorie entspricht.

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 414. — [2]) Ebendas. 1906, S. 573.

Auch Colemanit ließ sich aus Boronatrocalcit verhältnismäßig leicht erhalten[1]; 4 g desselben mit 140 ccm Wasser, 50 g Chlornatrium (und 0,4 g Borsäure zur Vorbeugung von Pandermitbildung) wurden mit 0,26 g Colemanit geimpft und ergaben bei 70° nach acht Tagen im Porzellangefäß analysenreinen Colemanit in quantitativer Ausbeute. Sowohl für Pandermit- als Colemanitbildung läßt sich auch das dem Boronatrocalcit entsprechende Tetrahydrat verwenden[2]. Es sei bemerkt, daß der von Bischof erwähnte Hydroboracit $CaMgB_6O_{11} . 6 H_2O$ in entsprechender Weise nicht zu erhalten und auch sonst nicht aufzutreiben war.

B. Temperaturbestimmung und Paragenese.

Wie schon angedeutet, ist unter den Boraten eins, das auf höhere Bildungstemperatur hinweist, nämlich der in den Lagunen Italiens gefundene oktaëdrische Borax[3], der sich nach S. 46, 47 zwischen 35,5° und 60° gebildet haben muß. Auch vom Colemanit läßt sich nach S. 56 vermuten, daß derselbe sich erst oberhalb 25° zwischen Pandermit und Boronatrocalcit einschiebt. Das noch nicht in der Natur aufgefundene Natriumcalciumborattetrahydrat schließlich würde nach S. 50 Andeutung einer oberhalb 51° liegenden Temperatur sein.

Was die Paragenese anbelangt, so wurde die genaue Grenzbestimmung der Gebiete für die Borate unterlassen, da das Interesse nicht dem Arbeitsaufwand entsprechen würde; dadurch ist auch die Paragenese nicht so weitgehend durch die Versuche festgestellt, wie bei den Calciumderivaten und besonders bei den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium, wo sich die Paragenese mit bestimmten Grenztemperaturen verknüpfen ließ. Dennoch liegen in großen Zügen die Verhältnisse klar.

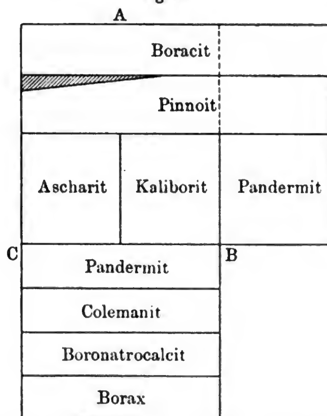
Zuerst die Borate unter sich. Fig. 13 gibt darüber ziemlich vollständig Aufschluß.

---

[1] Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1906, S. 692. — [2] Ebendas. 1907, S. 305. — [3] Bechi, Amer. Journ. of Science (2) 17, 129; 19, 120.

Die Temperatur würde dieses Schema nur dahin beeinflussen, daß vielleicht erst oberhalb 25° Colemanit sich einschiebt, während

Fig. 13.



noch vor 83° Boronatrocalcit von dessen Tetrahydrat und Borax von dessen Pentahydrat ersetzt werden. Es entsteht also folgende paragenetische Tabelle:

	Boronatrocalcit	Pand.	Ascharit	Pinnoit	Boracit
Sulfoborit	—	—	—	+	+
Pinnoit	—	+	+	(+)	+
Kaliborit	—	+	+	+	
Pandermit	—	(+)	+		
Colemanit	+	+			
Borax	+				

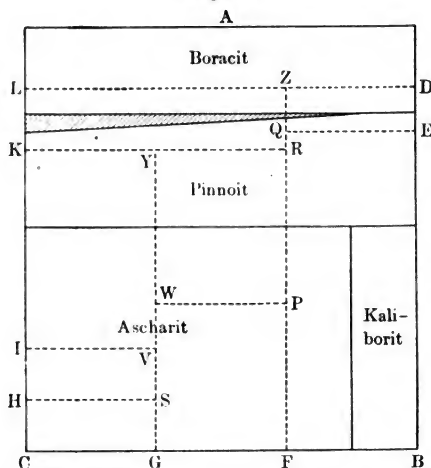
Von diesen 12 Paragenesen ist diejenige von Sulfoborit und Boracit (in den Carnallitwaschrückständen) verwirklicht; diejenigen von Pinnoit mit Boracit und Kaliborit wurden S. 59 und 57 erwähnt, und die von Pandermit und Colemanit S. 53. Sehr erwünscht wäre es, die sonstigen noch zu verfolgen.

Auch in die Paragenese mit den Chloriden und Sulfaten von Natrium, Kalium und Magnesium ist ein Einblick möglich an

Hand der Figur 13. Davon sind zunächst zu betrachten die beiden Teile, *ABC* und derjenige unterhalb *BC* (das Feld rechts von *ABC* kommt erst bei der Paragenese mit Kalksalzen zur Sprache); dieselben sind dann mit je einer anderen Figur zu kombinieren.

Für den Teil unterhalb *BC* kombiniere man mit der Fig. 10, S. 55, und ersieht sofort, daß Pandermit, Colemanit, Boronatro-

Fig. 14.



calcit und Borax mit Thenardit, Glaserit und Sylvin (sowie Chlornatrium) auftreten können.

Verwickelter liegen die Verhältnisse in *ABC*, weil dort das Bild der Abraumsalze sich mit der Temperatur derart verschiebt, daß zwischen 25 und 83° sechs Verbindungen fortfallen (Schönit, Reichardtit, Magnesiumsulfathexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit) und sich drei neu bilden (Langbeinit, Loeweit, Vanthoffit). Die bisherigen Beobachtungen finden indessen eine Wiedergabe, wenn man *ABC* der Fig. 13 für 83° mit Fig. 11 auf S. 62 derart zu Fig. 14 kombiniert, daß der Sulfoboritkeil im Kieseritfeld

liegt und sich im Carnallit fortsetzt, während der Ascharit sich soweit nach rechts ausdehnt, daß derselbe auch den Sylvin erreicht. Dasselbe gilt auch für 25°, nur ist dann die Fig. 13, S. 37 in Heft I statt Fig. 11 auf S. 62 zu nehmen. Die gefundenen Paragenesen kommen so zu ihrem Recht: Boracit mit Carnallit (S. 64), Sulfoborit mit Carnallit und Kieserit (S. 64), Pinnoit und Kaliborit mit Kainit (S. 59 und 57), Ascharit mit Kainit, Sylvin und Leonit (S. 60). Auch die Versuche auf S. 61 stehen hiermit in Einklang, nach denen Pinnoit mit Loeweit, Langbeinit und Sylvin, Ascharit mit Thenardit, Vanthoffit, Loeweit, Langbeinit und Glaserit auftreten kann.

Bei den Paragenesen mit den Kalksalzen kommt zunächst der Teil in Fig. 13 rechts von *ABC* in Betracht und ist mit demjenigen rechts von *AB* in Fig. 2 auf S. 10 zu kombinieren. Es handelt sich dabei um chlorcalciumhaltige Lösungen, die nach oben sich an Chlormagnesium anreichern, so daß wohl nur Paragenese von Tachhydrit mit Boracit[1]) und Pinnoit zu erwarten ist, während sich Pandermit auf Sylvin und das nicht aufgefundene Chlorcalcium beschränken dürfte.

Unterhalb *BC* in Fig. 13 sind die Calciumsalze zu berücksichtigen, die nach früherem in *BC* auftreten: Glauberit, Syngenit, Gips oder Anhydrit (und Pentasulfat, das nicht natürlich gefunden wurde). Dieselben dehnen ihr Gebiet auch unterhalb *BC* aus, erreichen jedoch den Borax nicht, da sie mit demselben sich unter Boronatrocalcitbildung doppelt umwandeln. Hiermit ist die mögliche Paragenese der übrigen Borate, Pandermit, Colemanit, Boronatrocalcit mit den erwähnten Kalksalzen gegeben. Die hieraus folgende Paragenese von Gips und Pandermit fand sich vor (S. 50).

Innerhalb *ABC* schließlich liegen die Verhältnisse komplizierter, sind jedoch in großen Zügen zu übersehen beim Vergleich mit Fig. 8, S. 31. Die S. 60 erwähnte Paragenese von Ascharit und Polyhalit erblickt sich dann sofort, sowie diejenige von Boracit und Sulfoborit mit Anhydrit in der Carnallitwäsche.

---

[1]) L. Loewe, Über sekundäre Mineralbildung auf Kalisalzlagern. Berlin 1903, S. 29.

C. Natürliche Bildung der Borate.

1. Primäre Boratformen.

Während die Calciummenge im Meerwasser derart ist, daß die ersten Ausscheidungen Calcium enthalten, liegt es mit der Borsäure anders; erst im Carnallit tritt diesbezüglich Sättigung ein unter Ausscheidung von Sulfoborit (in geringer Menge) und Boracit; sonst würden wohl Pinnoit und Ascharit vorangehen. Fig. 12 auf S. 65 deutet dies an durch die Linie αRZ, welche der Ausscheidung der Abraumsalze, wie dieselbe in Heft I beschrieben wurde, entspricht. Bei α finge also die Ausscheidung von Kieserit vor Boratsättigung an; auf dem Wege αR tritt letztere ein unter Bildung eines Sulfoborats (Sulfoborit) in den sulfatreicheren Lösungen, das hernach entlang RZ in den chloridreicheren von einem Chloroborat (Boracit) gefolgt wird.

2. Sekundäre Boratformen.

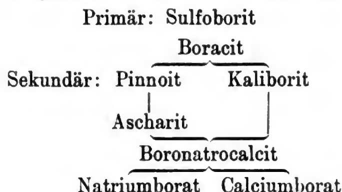
Die sekundären Verwandlungen spielen sich in der Hauptmasse ab, wie in Heft I, S. 80, 81 beschrieben wurde, und die begleitenden Borate machen die durch Fig. 12, S. 64 angedeuteten Verwandlungen mit, in den sulfatreicheren Lösungen entlang αG, in den kalireicheren entlang ZF. Die so wesentlich aus Boracit entstehenden Borate werden auf diesem Wege in der Regel angetroffen, Pinnoit, Ascharit einerseits, Pinnoit, Kaliborit andererseits. Die große Resistenz des Boracits, welche schon S. 67 in Verbindung mit der hohen Mittelvalenz betont wurde, zeigt sich nun im natürlichen Vorkommen dadurch, daß die sekundäre Verwandlung nicht oder nur zum Teil sich vollzog; so ist wohl das S. 64 erwähnte Auftreten von Boracit in Kainit, Hartsalz (Kieserit, Steinsalz und Sylvin), sogar in Gips und Anhydrit zu deuten. Auch die direkten Versuche [1]) ließen nur (in Lösung I der Fig. 11 auf S. 62) bei 83° eine äußerst langsame Ascharitbildung erkennen.

Schließlich kann auch die Grenze BC der Fig. 13 auf S. 70 durch sekundäre Verwandlung überschritten und so die anderen

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1907, S. 663.

Borate erreicht werden, wiewohl der Naturvorgang ein anderer gewesen sein mag. Kaliborit z. B. verwandelt sich mit Gips und Chlornatrium unter doppelter Zersetzung in Boronatrocalcit (auch in der an Chlorkalium gesättigten Lösung *B*), wobei, statt Kalium und Magnesium, Natrium und Calcium eintreten. Wie dann aus Boronatrocalcit Pandermit, Colemanit, Borax und Borsäure entstehen können, ist in den auf S. 69 beschriebenen Tatsachen enthalten. Die Magnesiumborate würden sich wie Kaliborit verhalten und also auch in Boronatrocalcit verwandelbar sein unter den erwähnten Einflüssen, allerdings erst unter Mitwirkung der Luftkohlensäure.

Folgende Genese der neptunischen Borate gehört also zu den denkbaren Möglichkeiten vom chemischen Standpunkt:



Schlußwort.

Beim Abschließen dieser Arbeiten bin ich mir wohl bewußt, nur einen Schritt getan zu haben, und beabsichtigte bei deren Anfang auch nicht mehr, handelte es sich doch um den chemischen Gesichtspunkt allein. Absichtlich habe ich mich darauf beschränkt, jedoch immer mit den Naturvorkommnissen Fühlung haltend, sowohl durch persönliche Beziehungen an Ort und Stelle, für die ich besonders den Herren Kubierschky und Precht Dank schulde, wie durch mehrfachen Besuch in den Bergwerken. Dadurch konnte dem Ganzen der erwünschte Umfang gegeben werden, ohne der Gefahr einer gewissen Anpassung.

Um den erstrebenswerten Anschluß an die natürlichen Vorkommnisse zu erhalten, ist jetzt noch eine sehr umfassende Arbeit, die das Zwischenglied zwischen Chemie und Geologie bildet, nötig. Der auf Anregung des Herrn Rinne entstandene Verband zur Untersuchung der natürlichen Salzlagerbildungen könnte dazu einen wertvollen Beitrag liefern, ohne sich dadurch allzu sehr im Arbeitsgebiet zu beschränken; im Gegenteil, sehr wünschenswert wäre es, die Arbeiten des Verbandes auf die im vorigen absichtlich nicht aufgenommenen Aufgaben, also auf das, was noch neben Chloriden, Sulfaten und Boraten von Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium liegt, zu richten, wozu bereits auch von anderer Seite Anregung gegeben wurde.

Der Anschluß an diese Arbeiten fordert zunächst die Prüfung der Grundlage; dann sind vielleicht Zwischenversuche geeignet, die denjenigen entsprechen, welche in der Technik zwischen Laboratorium und Großbetrieb liegen. Schließlich sei noch hingewiesen auf einige rein wissenschaftliche Aufgaben, die im vorliegenden durch eine gebotene Zeitersparnis halbgelöst oder ungelöst blieben.

I. Kontrollarbeiten.

Die chemische Untersuchung ist möglichst allgemein gehalten: mit Einschränkung auf Temperaturen zwischen 25 und 83° bei durchwegs vorhandener Sättigung an Chlornatrium legt sie die Einengungsverhältnisse qualitativ und quantitativ klar für die berücksichtigten Salze; auch der Druck hat auf diese Ergebnisse, soweit derselbe bei Meeresbildung in Frage kommt, keinen wesentlichen Einfluß, nur ist angenommen, daß die Zeit zur Herstellung des Gleichgewichts genügte.

Man kann also, bei quantitativer Verfolgung, jede beliebige Annahme machen, zumal in bezug auf Anfangslösung und nachträgliche Zugabe oder Fortnahme von Meerwasserbestandteilen. Beim hier speziell verfolgten Kristallisationsgang ist angenommen, daß das Ausgeschiedene von der Mutterlauge abgetrennt wird, weil dies wohl bei natürlicher Einengung durchwegs anzunehmen ist; dann ist auch Meerwasser als spezieller Fall besonders berücksichtigt. Einige andere Annahmen seien hier als Beispiele verfolgt:

Werden die Ausscheidungen nicht abgetrennt, so ändert sich das auf 100 NaCl S. 39 bis 42 für 25° entwickelte, das hier nochmals zusammenfassend dargestellt sei:

	Anhydrit	Steinsalz	Kieserit	Kainit	Carnallit	Bischofit
Endlauge	0,02	0,15	0,38	—	0,08	7,62
Carnallitregion		0,03	0,31	—	0,1	—
Kieseritregion		4,42	1,05	2,02	—	—
Polyhalitregion	0,74[1]	95,4	—	—	—	—
Anhydritregion						
Anhydrit . . .	1,45	—	—	—	—	—

Werden die successiven Ausscheidungen mit der Mutterlauge in Berührung gelassen, so entsteht ein anderes Bild. Der vorübergehend gebildete Polyhalit wird dann schließlich wieder aufgezehrt unter Anhydritbildung, der Kainit unter Bildung von Carnallit und Kieserit, und die Ausscheidung hat folgende Zusammensetzung.

[1]) Zum Teil als Polyhalit.

100 Steinsalz, 3,8 Kieserit, 2,2 Carnallit, 5,6 Bischofit, 2,21 Anhydrit.

Eine andere Möglichkeit, die zu berücksichtigen ist, bezieht sich auf das Zufließen von neuem Meerwasser während der Verdunstung (Ochsenius Barrentheorie); dies kommt bei der Rechnung darauf hinaus, daß Meereswasserbestandteile der Mutterlauge beigefügt werden und keine Verdunstung stattfindet. Diese Auffassung sei im einfachsten Falle (für 25°) bei einer Lösung rechnerisch verfolgt, die nur Chlornatrium und Calciumsulfat enthält und bei Sättigung folgende Zusammensetzung hat:


$1000\,H_2O \quad 111\,NaCl \quad 0{,}86\,CaSO_4$.

Indem im Meerwasser auf 111 NaCl 2,45 $CaSO_4$ vorhanden sind, scheiden sich nacheinander aus:


$1{,}59\,CaSO_4$ und $0{,}86\,CaSO_4$, $111\,NaCl$.

Wie schon S. 43 erwähnt, weicht dies von den natürlichen Verhältnissen in doppeltem Sinne ab, dadurch, daß die ursprüngliche Anhydritmenge in der Natur eine relativ viel größere gegenüber dem darüber liegenden Chlornatrium ist; dann aber enthält letzteres bedeutend mehr Anhydrit.

Wird angenommen, daß während Einengen Meerwasser zufließt, so kann dies natürlich das Verhältnis von Gesamtanhydrit zu Chlornatrium nicht ändern. Nur kann sich über dem Gips Chlornatrium ausscheiden, das Anhydrit wie im Meerwasser enthält, also:


$2{,}45\,CaSO_4$, $111\,NaCl$,

was den natürlichen Verhältnissen nahekommt (S. 43). Die Mächtigkeit des unteren Gips- und Anhydritlagers gegenüber dem Steinsalz bedingt jedoch eine weitere Annahme: Entweder, daß nicht nur Meerwasser zu-, sondern auch Mutterlauge abgeflossen ist, oder daß man mit Winther gipshaltiges Flußwasser hinzuzieht. So zeigen sich auch in anderen Fällen Diskrepanzen zwischen natürlichen und gedachten Verhältnissen und werden öfters die Frage nahelegen, ob die der Rechnung zugrunde liegenden, hier gesammelten Daten vollkommen zuverlässig sind. So wäre es vor allen Dingen eine dankbare Aufgabe für den Verband

zur Erforschung der Salzlagerbildung, durch ein paar sich gegenseitig kontrollierende Analytiker die erwähnten Daten prüfen zu lassen. Bei derartigen Bestimmungen muß man auf absolute Zuverlässigkeit der Analyse vertrauen, wiewohl Beziehungen, wie zur Tension (S. 32), die Wilsonsche Regel (S. 34), Darstellung der Lösung nach Analyse und Prüfung auf Sättigung, rechnerische Verfolgung nach Heft I, S. 16, von Nutzen sein können als Kontrolle.

Da bei den Rechnungen wie oben auch das spezifische Gewicht eine Rolle spielen kann, seien die diesbezüglichen allmählich gesammelten Daten hier zusammengestellt (für 25°); bei eventueller Wiederholung wären sie zu ergänzen. Die Dichte $d\frac{25}{4}$ wurde bestimmt für (die Buchstaben beziehen sich auf Heft I, S. 34):

Sättigung von Chlornatrium und	Spez. Gew.
Ohne weiteres	1,205 [4])
N. KCl, Schönit, Leonit	1,286 [1])
S. Na_2SO_4, Glaserit, Astrakarnit	1,29 [3])
U. Leonit, Astrakarnit, Schönit	1,294 [2])
W. „ Kainit, $MgSO_4 . 7 H_2O$	1,307 [3])
Z. Carnallit, $MgCl_2 . 6 H_2O$, Kieserit	1,35 [1])

Für Meerwasser in verschiedenen Konzentrationen sind die Daten bekannt (Heft I, S. 71).

Wie S. 6 erwähnt, würden die Kontrollbestimmungen sich auf die 55 in Heft I erwähnten konstanten Lösungen bei 25 und 83° zu beziehen haben; dann aber auch auf die 23 Lösungen bei den Umwandlungstemperaturen und auf die letzten selbst. Von diesem Heft kommen als konstante Lösungen die S. 11 und 48 erwähnten chlorcalcium- und boraxhaltigen in Betracht; schließlich die Umgrenzung der Kalksalze bei 25° S. 25 und bei 83° S. 30 und 33.

---

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1898, S. 817, 818. — [2]) Ebendas. 1900, S. 1147. — [3]) Ebendas. 1901, S. 424. — [4]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 319.

II. Geologisch-mineralogische Aufgaben.

A. Einengungsversuche.

Die Einengungsversuche bieten jetzt einen bedeutend näheren Anschluß an die natürlichen Verhältnisse als zu Usiglios Zeit. Von den vier typischen Mineralien, welche den Regionen ihren Namen gegeben haben, erhielt Usiglio nur das Chlorid, den Carnallit; sämtliche Sulfate, Anhydrit, Polyhalit, Kieserit blieben ihm aus, wie nunmehr bekannt ist durch Verzögerung; diese Lücke ist jetzt ausgefüllt, allerdings nicht immer in direkter Weise, weil direkte Versuche durch die Verzögerung zu viel Zeit in Anspruch nehmen würden. Indem also die sichere Unterlage gegeben ist, sind neue Einengungsversuche an der Ordnung, besonders auch, um die Rolle der Verzögerung bei natürlichen Verhältnissen kennen zu lernen. Zumal sollten die an bestimmte Temperaturen gebundenen Neubildungen (Langbeinit, Loewit, Vanthoffit) und Paragenesen (Hartsalz usw.), sowie die Calcium- und Boratvorkommnisse, bei Arbeiten mit größeren Flüssigkeitsmengen und Einengung bei gegebener Temperatur mit gegebener Geschwindigkeit verfolgt werden.

B. Sammlung von Paragenesen.

Direkt sich anschließend bei den Einengungsversuchen, aber jetzt auf geologisch-mineralogischer Grundlage, käme das Anlegen einer Sammlung von Paragenesen in Betracht. Die Literatur bietet in dieser Hinsicht schon ein sehr wertvolles Material, besonders durch die Angaben von E. Erdmann in Deutschlands Kalibergbau [1]). Das Vorhandensein von Handstücken an bestimmter Stelle, zur eventuellen Nachprüfung, ist aber sehr wesentlich, da nachweisliche Irrtümer in früheren Angaben vorliegen. Inwieweit schon Anschluß zwischen den vorliegenden chemischen Bestimmungen und Befund in den Salzlagern besteht, zeigt beigehende systematische Darstellung, in der nur von den Boraten Abstand genommen ist. Paragenese ist dabei auf-

---

[1]) Festschrift zum X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstage zu Eisenach, 1907.

	Tachh.	Krug.	Pol.	Syng.	Glaub.	Asch.	Gips	Cl Na	Vth.	Langb.	Carn.	Bisch.	Leon.	Glas.	Sylv.	Kain.	Kies.	Astr.	Loew.	Schön.	Reichh.
Thenardit	—	—	—	(—)	(—)	—	—	+	(—)	—	—	—	—	(—)	—	—	—	(—)	—	—	—
Reichardtit	—	(—)	(—)	—	(—)	(—)	+	+	—	—	+	—	(—)	—	—	+	(+)	+	—	—	
Schönit	—	—	—	(—)	—	—	—	+	—	—	—	—	+	(—)	+	+	—	+	—		
Loeweit	—	—	(—)	—	(—)	(+)	—	+	+	+	—	—	(—)	+	(+)	—	+	(—)			
Astrakanit	—	—	(—)	(—)	(—)	—	(—)	+	+	+	(+)	—	(—)	+	(+)	(+)	+				
Kieserit	(+)	+ [3]	(—)	—	+	+	(+)	+	—	+	+	+	(—)	—	+	+					
Kainit	(+)	(—)	+	(—)	(+)	(—)	—	+	—	+	+	—	+	(+)	+						
Sylvin	—	(—)	+	+	—	+	+ [1]	+	—	+	+	—	+	(—)							
Glaserit	—	—	(—)	(—)	(—)	—	—	+	+	(—)	—	—	(—)								
Leonit	—	—	+ [2]	(—)	(—)	—	—	+	—	(—)	—	—									
Bischofit	+	—	—	—	—	(—)	—	+	—	—	+										
Carnallit	+	—	(+)	—	—	+	—	+	—	—											
Langbeinit	—	—	+ [4]	—	—	—	—	+	—												
Vanthoffit	—	—	(—)	—	(—)	—	—	+													
Chlornatrium	+	+	+	+	+	+	+														
Gips	—	—	(+)	—	—	+															
Anhydrit	+	+	(+)	—	+																
Glauberit	—	—	+	—																	
Syngenit	—	—	(—)																		
Polyhalit	—	+																			
Krugit	—																				

+ Gefunden und erwartet. (+) Gefunden und nicht erwartet. — Nicht gefunden und nicht erwartet. (—) Nicht gefunden und erwartet. Die Angaben sind fast sämtlich der Chemie und Industrie der Kalisalze von E. Erdmann (Tabelle S. 6—25) in der Festschrift zum X. Allgemeinen Deutschen Bergmannstag zu Eisenach 1907 entnommen.

[1]) **Dieses Heft S. 39.** — [2]) **Ebendas. S. 60.** — [3]) **Schulze, Harzmineralien, S. 62.** — [4]) **Langbeinit ersetzt schichtweise den Polyhalit.**

gefaßt als die direkte Verwachsung der Mineralien der Hauptmasse unter sich oder mit den calciumhaltigen Leitmineralien, und auch das Einandernachfolgen, wiewohl getrennt, der letzteren, wie z. B. Anhydrit und Krugit.

Von den 231 denkbaren Paragenesen sind 84 beschrieben und mit + bezeichnet; davon waren 70 im früheren [1]) als wahrscheinlich angegeben. Die 14 beschriebenen, aber unwahrscheinlichen Paragenesen verdienen eine besondere Beachtung:

1. Diejenige von Reichhardtit und Kieserit, sowie diejenige von Gips, Anhydrit und Polyhalit lassen eine Zwischenstufe vermissen; im ersten Falle das noch nicht aufgefundene Magnesiumsulfathexahydrat, im zweiten Krugit; das kleine Gebiet dieser beiden könnte (zumal beim Krugit auch durch Verzögerung) die Abwesenheit veranlaßt haben; ein Aufsuchen des Hexahydrats zwischen Kieserit und Reichhardtit wäre vielleicht geboten.

2. Das Vorkommen von Anhydrit neben Loeweit und von Polyhalit neben Carnallit gäbe Veranlassung, die paragenetische Tafel auf S. 31 nachzuprüfen.

3. Das Vorkommen von Gips neben Kieserit (im Hartsalz) berechtigt zu der Frage, ob hier nicht eine Verwechselung mit Pentacalciumkaliumsulfat vorliegt, das dem Gips sehr ähnlich sieht.

4. Die Paragenese von Astrakanit und Kainit fand sich in einem Handstück nicht bestätigt (Heft I, S. 84); und so wären auch die 7 übrigen nachzuprüfen.

Von den 231 — 84 = 147 nicht gefundenen Paragenesen waren 107 unwahrscheinlich; 40 blieben noch zu finden übrig, sowie die gänzlich fehlenden Mineralvorkommnisse, Magnesiumsulfathexahydrat, Kaliumpentacalciumsulfat und das Tetrahydrat von Boronatrocalcit.

C. Versuche unter Druck.

Im ersten Heft ist (S. 64) der Druck erörtert, insoweit derselbe die Gleichgewichte verschiebt und dadurch zumal Bildungstemperaturen abändert; es stellte sich heraus, daß dieser Faktor, bei der natürlichen Salzbildung wenigstens, unwesentlich ist.

[1]) Heft I, S. 64, 83, Fig. 30, S. 61; Heft II, S. 38.

Der Einfluß von Druck äußert sich aber noch in anderer Hinsicht, und zwar in bezug auf die Geschwindigkeit von Verwandlungen; dasselbe geht schon aus der Tatsache der Gleichgewichtsverschiebung hervor, wenn berücksichtigt wird, daß ein Gleichgewicht als Resultat zweier entgegengesetzter Geschwindigkeiten aufgefaßt werden kann. Dieser Gesichtspunkt gewann bei der vorhergehenden Untersuchung an Wert, als die allmählich ansteigende Verzögerung deren Durchführbarkeit in Frage stellte. Allerdings zeigte sich, daß die erwähnten Methoden doch noch ausreichen, aber die schon getroffenen Vorbereitungen, welche in Ausarbeitung einer einfachen Theorie und Konstruktion eines einfachen Apparates bestanden, mögen doch hier Erwähnung finden, da vielleicht fortgesetzte Arbeiten daraus Nutzen ziehen können.

Am leichtesten gewinnt man einen Einblick in den Einfluß von Druck auf Geschwindigkeit bei denjenigen Reaktionen, die theoretisch am einfachsten liegen; es sind dies die sogenannten monomolekularen Vorgänge. Für dieselbe wurde die Beziehung:

$$\frac{dk}{k} = 12{,}2 \frac{v}{T} dp$$

gefunden[1]), worin der erste Quotient die relative Geschwindigkeitszunahme, durch den Druck dp (in Atmosphären) veranlaßt, bedeutet; T ist die absolute Temperatur und v das Molekularvolum (Kilogrammolekül in Kubikmetern). Bei großem Molekularvolum ist also eine wesentliche Beschleunigung zu erwarten (Molekulargewichte von 1000 können v auf 1 bringen), und dahin erklären sich vielleicht die Versuche von Ruff[2]) über die Umwandlung von kolloidalem Eisenhydroxyd in kristallisierte, auch in der Natur vorkommende Hydrate, Brauneisenstein, Goethit und Hydrohämatit. Abgesehen von diesen theoretischen Erörterungen, liegen aber noch andere, direkt mit den Aufgaben dieser Arbeit zusammenhängende Beobachtungen über Beschleunigung durch Druck vor, wie die Bildung von Gips aus Anhydrit[3]). Ein einfach konstruierter Apparat, der sich speziell zu derartigen Ver-

[1]) Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 12. Juli 1906. — [2]) Berl. Ber. 34, 3417 (1901). — [3]) Linck, Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 841.

suchen eignet und jetzt dem Verband zur Erforschung der Kalisalzlager zur Verfügung gestellt werden kann, käme vielleicht der künstlichen Bildung von Sulfoborit, sowie der Zersetzung von Boracit bzw. Staßfurtit unter Entstehen von Ascharit zugute.

III. Wissenschaftliche Ergänzungen.

Eine auf konkreten Zweck gerichtete Arbeit, wie die vorliegende, bedingt, daß jedem Gegenstand nur die für das Ganze notwendige Aufmerksamkeit gewidmet wird; es entsteht dadurch mitunter eine unerfreuliche Einschränkung, die jedoch durch die nötige Zeitersparnis geboten ist, nicht zu erwähnen die Gefahr, daß man ganz und gar vom Hauptziel abgelenkt wird. Vielleicht ist es angezeigt, nunmehr auf einiges hinzuweisen, das wesentlich aus diesem Grunde nicht verfolgt wurde.

A. Revision der Arbeiten über Kaliummagnesiumsulfat.

Eine große Lücke, deren Ausfüllung sich lohnen würde, besteht in der Untersuchung des obigen Salzpaares. Als van der Heide dieses Thema in systematischer Weise aufnahm[1]), waren bei weitem die Schwierigkeiten nicht erkannt, welche die Verzögerung schon auf diesem verhältnismäßig einfachen Gebiete veranlaßt. Vier Körper sind aus diesem Grunde ganz und gar nicht in die Erscheinung getreten: Magnesiumsulfatdodekahydrat, Kieserit, Langbeinit und das von Kassatkin entdeckte instabile Doppelsulfat (s. S. 85). Einige Andeutungen sind im Laufe dieser Untersuchung gewonnen, welche hier einzuschalten sind (unveröffentlichte Beobachtungen von Cottrell):

In der Magnesiumsulfatkurve kommen als neue Punkte:

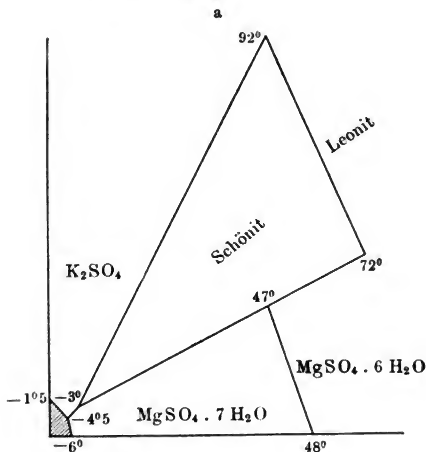
a) Kryohydratische Temperatur von $MgSO_4 . 12H_2O$ — 3,9°;
b) Umwandlungstemperatur von $MgSO_4 . 12H_2O$ in $MgSO_4 . 7H_2O$ 1,8°;
c) Umwandlungstemperatur von $MgSO_4 . 6H_2O$ in $MgSO_4 . H_2O$ 67,5°.

---

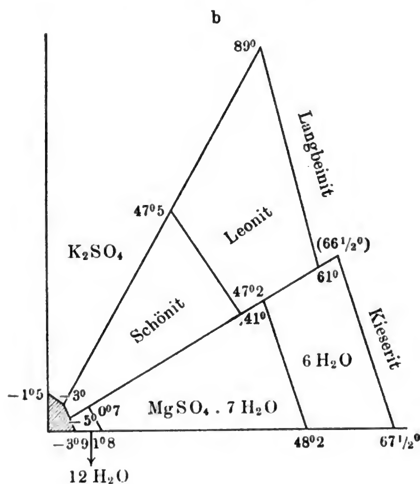
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 419.

Fig. 15.

a


92°
Leonit
Schönit
K₂SO₄
72°
47°
MgSO₄ . 6 H₂O
−1°5
−3°
−4°5
MgSO₄ . 7 H₂O
−6°
48°

b


89°
Langbeinit
47°5
Leonit
K₂SO₄
(66½°)
61°
47°2
Schönit
41°
Kieserit
6 H₂O
−1°5
3°
−5°
0°7
MgSO₄ . 7 H₂O
−3°9
1°8
48°2
67½°
12 H₂O

Die Umwandlungstemperatur von $MgSO_4 . 7H_2O$ in $MgSO_4 . 6H_2O$ war von van der Heide bestimmt.

Die von demselben Autor angegebene Spaltung des Schönits unter Wasseraufnahme bei niederer Temperatur in die einzelnen Sulfate findet nicht statt. Nach unten schließt sich das Schönitgebiet ab durch eine Linie zwischen zwei kryohydratischen Punkten:

a) Schönit, Eis, Kaliumsulfat —3°;
b) „ „ $MgSO_4 . 12H_2O$ —5,15°.

Die Verwandlung von Dodeka- in Hexahydrat bei Anwesenheit von Schönit findet bei 0,7° statt.

Nebenstehende Figuren geben eine schematische Darstellung der Resultate van der Heides und derjenigen, in denen unter Andeutung der Naturvorkommnisse [1]) die Verzögerung besiegt wurde. Alle Punkte in van der Heides Arbeit richtig zu deuten, ist wohl nur unter Berücksichtigung des von Kassatkin beschriebenen metastabilen Sulfats möglich [2]). Es schiebt sich in Untersuchungen gewöhnlicher Art wegen der kleinen Mittelvalenz 1,54 für $Mg_4K_2(SO_4)_5 . 5H_2O$, vor Langbeinit mit 1,71 bei 72 und 92° ein. Obiges Beispiel möge zeigen, wie Arbeiten, in denen die Verzögerung unberücksichtigt blieb, ein ganz entstelltes Bild von den Gleichgewichtsverhältnissen geben.

B. Calciumverbindungen.

Auf dem Gebiete der Calciumverbindungen würden als ergänzende Arbeiten Versuche über die Spaltung von Polyhalit und Krugit in Frage kommen.

Wie schon S. 21 bemerkt, erfolgt allem Anschein nach die Spaltung von Polyhalit unter Wasseraufnahme in Gips, Magnesiumsulfat und Syngenit nicht weit unterhalb 25°; diejenige von Krugit in Gips und Polyhalit nach S. 22 wahrscheinlich wenig unterhalb 65°.

---

[1]) Heft I, S. 51; II, S. 21. Mit Williams, Sitzungsber. d. Königl. preuß. Akad. d. Wiss. 1898, S. 808. — [2]) Dasselbe ist tatsächlich beim Arbeiten mit Sulfaten allein, wie van der Heide tat, schwer zu isolieren; in den komplexen Lösungen wurde es in vorzüglicher Ausbildung bei 100° erhalten (93 g ClNa, 93 g ClK, 51 g $MgCl_2 . 6H_2O$, 105 g $MgSO_4 . 7H_2O$ und 370 Cc. H_2O gaben 9 g Produkt mit 12,4 Proz. H_2O).

Das Calciumsulfat ladet ebenfalls zu neuen Versuchen ein, wiewohl nicht aus mineralogischer Rücksicht; vom Gips wird nämlich das Auftreten in zwei Formen betont, sowie auch vom Halbhydrat, wie schon S. 14 erwähnt [1]). Vom Estrichgips scheint sowohl bei ziemlich tiefer [2]) als bei sehr hoher Temperatur [3]) die Bildung möglich; in beiden Fällen konnte es das S. 14 erwähnte Glied zwischen Anhydrit und instabilem (löslichem) Anhydrit sein, das bei hoher Temperatur als instabile Form aus dem stabilen, bei niedriger aus dem instabilen entsteht.

C. Borate.

Bei den Boraten käme zunächst wohl die künstliche Darstellung von Sulfoborit in Betracht, wozu auf S. 64 und 65 einige Andeutungen gegeben wurden. Dann auch ließen sich nunmehr die Calciumborate systematisch bearbeiten, besonders die stabilen Formen, wobei auch die immerhin mögliche Existenz von Borocalcit (S. 50) zu berücksichtigen wäre. Anknüpfend ließ sich feststellen, bei welcher Temperatur der Colemanit sich zwischen Pandermit und Boronatrocalcit einschiebt (S. 56).

Von Wichtigkeit sind schließlich noch die doppelten Zersetzungen, welche zum so leicht sich bildenden Boronatrocalcit führen, zwischen Borax und Gips (S. 72), zwischen Calciumboraten und Chlornatrium unter Calciumchloridbildung, sowie zwischen Magnesiumboraten (Kaliborit), Gips und Chlornatrium (S. 74).

---

[1]) Davis, Soc. of Chem. Ind. vom 15. Juli 1907. — [2]) Rohland, Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 2415. — [3]) v. Glasenapp, Tonindustriezeitung 32, 75 f. (1908).

SACHREGISTER ZU HEFT I UND II.

A

Anhydrit II, 15.
—, Auftreten bei 25° II, 26; bei 83° II, 28.
—, Temperaturbestimmung durch II, 37.
Anhydritregion II, 42, 77.
Aphtalose (Glaserit) I, 34.
Arkanit (Glaserit) I, 34.
Ascharit II, 60.
—, Paragenese II, 70, 81.
—, sekundäre Bildung II, 73.
Astrakanit I, 2.
—, Auftreten bei 25° I, 34—36, 39.
—, Fortfallen bei 60° I, 55; bei 4,5° I, 63.
—, Paragenese bei 25° I, 37; mit Schönit I, 47; mit Hexahydrat und Reichhardtit I, 48; mit Kieserit I, 50; mit Langbeinit I. 52, 54; mit Loeweit I, 52; mit Vanthoffit I, 53; mit Thenardit I, 54; mit Kainit I, 84, II, 81.
—, sekundäre Bildung I, 77—79.
—, sekundäre Verwandlung I, 78.

B

Bischofit (Chlormagnesium).
Blödit (Astrakanit) I, 34.
Bodenkörper I, 9.
Boracit II, 63.
—, Paragenese II, 70.
—, primäre Bildung II, 73.
Borate II, 45.
—, Paragenese II, 70—72.
—, Verhältnis zwischen Säure und Base II, 59.
Borax II, 46.
Borax, oktaedrischer II, 46.
—, Paragenese II, 70.
—, Temperaturbestimmung durch II, 69.
Borocalcit II, 50.
Boronatrocalcit II, 48.
—, Paragenese II, 70.
—, sekundäre Bildung II, 74, 86.
—, Tetrahydrat II, 49.
Brom I, 3.

C

Calciumborate II, 50, 86.
— in den Salzlagern II, 54.
—, sekundäre Bildung II, 74.
Calciumgehalt der Lösungen bei 25° II, 27.
Calciumsalze II, 9.
Carnallit bei 25° I, 14, 17, 19, 22, 23, 25, 30, 35, 36, 39; bei 83° I, 60.
—, Paragenese bei 25° I, 37; bei 83° I, 57.
—, sekundäre Verwandlung I, 77, 80, 81.
Carnallitregion I, 73.
Chlorcalcium II, 8.
—, Bildung II, 44, 86.
Chlorkalium bei 25° I, 12, 14, 17, 19, 22, 23, 25, 30, 35, 36, 39; bei 83° I, 60.
—, Paragenese bei 25° I, 37; bei 83° I, 57; mit Schönit I, 47; mit Langbeinit I, 54; mit Kieserit I, 57.
Chlormagnesium bei 25° I, 14, 17, 19, 22, 23, 25, 30, 35, 36, 39; bei 83° I, 60.
—, Paragenese bei 25° I, 37; bei 83° I, 57; mit Polyhalit II, 81.
—, sekundäre Bildung I, 77, 81.

Chlornatrium bei 25° I, 12, 33, 35; bei 83° I, 60.
—, älteres I, 73.
—, bei sekundärer Verwandlung I, 77.
Colemanit II, 53.
—, Paragenese II, 70.
—, Temperaturbestimmung durch II, 69.

D

Darstellung der Kalkmineralien II, 34.
— von Mineralien I, 70; II, 65.
Dilatometer I, 43.
Druckeinfluß I, 64; II, 81.

E

Einengungsversuche II, 79.
Eintrocknen von Meerwasser I, 72; II, 39.
Endlauge I, 74.
Estrichgips II, 15, 86.

F

Franklandit II, 48.

G

Geradlinige Darstellung I, 15.
Gips II, 13.
—, Auftreten bei 25° II, 23.
—, Paragenesen II, 39, 81.
Glaserit bei 25° I, 34, 36, 39; bei 83° I, 57.
—, Paragenese bei 25° I, 37; mit Leonit und Schönit I, 47; mit Vanthoffit I, 53; mit Loeweit, Astrakanit und Langbeinit I, 56.
—, sekundäre Bildung I, 79, 81.
—, Zusammensetzung II, 1.
Glauberit II, 17.
—, Auftreten bei 25° II, 24; bei 83° II, 28.
—, Paragenesen II, 39.
—, sekundäre Bildung II, 43.
—, Temperaturbestimmung durch II, 37.
Glaubersalz bei 18° I, 62, 63.
Gleichgewicht und Druck I, 64.

H

Hartsalz (Sylvin, Kieserit, Steinsalz) I, 42.
—, sekundäre Bildung I, 81.
Hartsalz, Temperaturbestimmung durch I, 85.
Hydroboracit II, 69.

I

Inkongruente Lösung I, 13.
Inkongruenz (ein- und mehrfache) I, 40.

J

Jahresringe I, 75; II, 77.
Jäneckes Projektion II, 1.

K

Kainit bei 25° I, 31, 34—36, 39.
—, Ausscheiden bei 83° I, 43, 57, 63.
—, Paragenesen bei 25° I 37; mit Magnesiumsulfat I, 48, 50; mit Langbeinit I, 52; mit Leonit I, 54; mit Astrakanit I, 84, II, 81.
—, Verwandlung in Hartsalz I, 42.
—, Verzögerung I, 33.
Kaliastrakanit (Leonit).
Kaliborit II, 56.
—, Paragenese II, 70.
—, sekundäre Ausscheidung II, 73.
Kaliummagnesiumsulfat II, 83.
Kaliumpentacalciumsulfat II, 18.
—, Auftreten bei 25° II, 26; bei 83° II, 28.
—, mögliches Vorkommen II, 81.
—, Paragenesen II, 39.
Kaliumsulfat bei 25° I, 17, 22, 23, 30.
—, sekundäre Bildung I, 77.
Kassatkins Doppelsulfat I, 51; II, 83, 85.
Kieserit bei 25° I, 31, 34, 35, 39; bei 83° I, 60.
—, Fortfallen bei 18° I, 61, 63.
—, Paragenesen bei 25° I, 37; mit Magnesiumsulfat I, 50; mit Astrakanit I, 50, 54; mit Langbeinit und Loeweit I, 52; mit Chlorkalium und Kainit I, 57.
—, sekundäre Verwandlung I, 77, 80, 81.
Kieseritregion I, 73.
Kongruente Lösung I, 13.
Konstante Lösungen I, 10, 14, 17, 34, 60; Kalksalze II, 11, 21, 23, 28, 30, 33; Borate II, 48.
Kontrollarbeiten II, 76.

Kristallisationsbahn I, 24, 39.
Kristallisationsendpunkt I, 11, 20, 23, 29, 61; bei Boraten II, 47; bei Kalksalzen II, 10.
Kristallisationsgang I, 8, 38, 59, 75; bei Boraten II, 47; bei Kalksalzen II, 10.
Kristallisationsweg I, 24, 39.
Krugit II, 22.
—, Auftreten bei 25° II, 26; bei 83° II, 30.
—, Bildung II, 85.
—, Darstellung II, 36.
—, Paragenesen II, 39.

L

Landolts Pipette I, 9.
Langbeinit bei 37° I, 50, 63; bei 83° I, 60.
—, Paragenese mit Kieserit, Kainit, Leonit und Loeweit I, 52; mit Astrakanit und Chlorkalium I, 54; mit Glaserit I, 56; mit Kainit I, 57.
—, sekundäre Bildung I, 81.
—, Verzögerung I, 51.
Leitmineralien II, 6, 68.
Leonit I, 2.
—, Auftreten bei 25° I, 31, 34—36, 39.
—, Fortfallen I, 55, 62, 63.
—, Paragenese bei 25° I, 37; mit Magnesiumsulfat I, 48, 50; mit Langbeinit und Kieserit I, 52; mit Loeweit und Kainit I, 54; mit Chlorkalium I, 56.
—, sekundäre Bildung I, 79.
—, systematische Untersuchung II, 83.
—, Verzögerung I, 33.
Löslichkeitsbestimmung I, 9.
Loeweit bei 43° I, 52, 63; bei 83° I, 60.
—, Paragenese mit Astrakanit, Langbeinit und Kieserit I, 52; mit Leonit I, 54, 56; mit Glaserit und Vanthoffit I, 56.
—, sekundäre Bildung I, 81.

M

Magnesiumborate II, 58.
—, Paragenese II, 65.
Magnesiumsulfat bei 25° I, 16, 17, 19, 22, 30, 35, 36, 39.
Magnesiumsulfat, Fortfallen bei 31° und 35,5° I, 49, 63; bei 13° I, 61.
—, Paragenesen bei 25° I, 37; mit Kainit, Leonit und Astrakanit I, 48, 50.
—, sekundäre Verwandlung I, 77.
Magnesiumsulfatdodekahydrat II, 83.
Meerwasser I, 72; II, 39.
Modell I, 21.

N

Natriumsulfat bei 25° I, 34, 35; bei 83° I, 60.
—, Fortfallen bei 13,5° I, 62, 63.
—, Paragenesen bei 25° I, 37; mit Schönit I, 47; mit Vanthoffit I, 53; mit Loeweit, Astrakanit, Langbeinit und Leonit I, 56.
—, sekundäre Bildung I, 81.

O

Ochsenius' Barrentheorie II, 77.
Ostwalds Stufenregel II, 51, 62, 68.

P

Pandermit II, 50.
—, Paragenese II, 70, 79.
Paragenese bei 25° I, 37; bei 25—83° I, 47—57; bei 4,5° II, 63.
— der Borate II, 65, 70—72.
— der Kalksalze II, 37.
—, Zusammenstellung I, 83, II, 80.
Phasenregel I, 42.
Pinnoit II, 59.
—, Paragenese II, 70.
—, sekundäre Bildung II, 73.
Polyhalit II, 20.
—, Auftreten bei 25° II, 26; bei 83° II, 30.
—, Bildung II, 85.
—, Darstellung II, 36.
—, Paragenese mit Gips und Anhydrit II, 81.
Polyhalitregion II, 42.
Priceit (Pandermit) II, 50.

R

Reaktionsgeschwindigkeit und Druck II, 81.
Rechtwinklige Darstellung I, 25.

Reichhardtit (Magnesiumsulfat), Paragenese mit Kieserit II, 81.
Ruffs Versuche über Druckeinfluß II, 82.

S

Schönit bei 25° I, 16, 17, 19, 22, 30, 35, 36, 39.
—, Fortfallen bei 26° I, 45, 63.
—, Paragenese bei 25° I, 37; mit Chlorkalium, Glaserit, Astrakanit und Leonit I, 47.
—, sekundäre Verwandlung I, 77, 78.
—, systematische Untersuchung II, 83.
Sekundäre Boratformen II, 73.
— Calciumformen II, 43.
— Verwandlungen I, 76—82.
Simonyit (Astrakanit) I, 34.
Stuckgips II, 13, 86.
Sulfoborit II, 64.
—, Paragenese II, 70.
—, primäre Ausscheidung II, 73.
Sulfohalit I, 34.
Sylvin (Chlorkalium) I, 36.
Syngenit II, 18.
—, Auftreten bei 24° II, 25; bei 83° II, 28.
—, Paragenese II, 39.
—, sekundäre Bildung II, 43.

T

Tachhydrit II, 9.
—, Bildung II, 44.
—, Einfluß von Druck auf Bildung I, 66.
Tachhydrit, Paragenesen II, 10, 39.
—, Temperaturbestimmung durch II, 37.
Temperaturbestimmung I, 82; II, 37, 69.
Temperatureinfluß I, 41.
Tensimeter I, 28.
Tension der Lösungen I, 30; II, 27, 32.
Tension und Grenzbestimmung II, 30.
Tensionsänderung beim Kristallisieren I, 29.
Thenardit (Natriumsulfat) I, 36.
Tinkal (Borax) II, 46.

U

Usiglios Versuche I, 8, 75; II, 40, 79.

V

Vanthoffit bei 46° I, 53, 63; bei 83° I. 60.
—, Paragenese mit Astrakanit I, 53, 56; mit Glaserit und Thenardit I, 53; mit Loeweit I, 56.
—, sekundäre Bildung I, 81.
—, Temperaturbestimmung durch I, 82, 84.
Verband zur Erforschung der Kalisalzlager II, 2, 14, 21, 46, 54, 56, 63, 64, 75.
Verzögerung I, 32; II, 35, 66.

W

Wattevillit II, 12.
Wilsons Regel II, 33, 78.
Winthers Auffassung II, 77.

Adam, Dr. Georg, **Die Entnebelung von gewerblichen Betriebsräumen.** Eine gewerbliche Studie. Auf Veranlassung des Vereins der Deutschen Textilveredelungsindustrie herausgegeben. gr. 8. ℳ 2.—.

Adam, Dr. Georg, **Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage.** Dargestellt für die Industrie, unter besonderer Berücksichtigung der Textilveredelungsindustrie. Auf Veranlassung des Vereins der Deutschen Textilveredelungsindustrie Düsseldorf. gr. 8. ℳ 3.—.

Arzruni, Andreás, **Physikalische Chemie der Krystalle.** Mit 8 Abbildungen. gr. 8. ℳ 7.50.

Aschan, Prof. Ossian, **Chemie der alicyklischen Verbindungen.** Mit vier eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 40.—, geb. ℳ 42.—.

Aschan, Prof. Ossian, **Die Konstitution des Kampfers und seine wichtigsten Derivate.** Die theoretischen Ergebnisse der Kampferforschung monographisch dargestellt. gr. 8. ℳ 3.50.

Baeyers, Adolf von, **Gesammelte Werke.** Herausgegeben zur Feier des siebzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden Zwei Bände. Mit dem Porträt des Verfassers in Photogravure und eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 16.—, geb. ℳ 20.—.

Bauer, Emil, **Gärungstechnische Untersuchungsmethoden für die Praxis der Spiritus- und Preßhefe-Industrie,** mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und der Kohlehydrate. Ein Hand- und Hilfsbuch für Gärungstechniker, landwirtschaftliche und technische Lehranstalten und Versuchsstationen. Mit 40 Abbildungen. gr. 8. ℳ 14.—.

Bauer, Emil, **Abriß der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik,** mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie als Anhang zu den Gärungstechnischen Untersuchungsmethoden. Mit 26 Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—.

Baumert, Dr. Georg, **Lehrbuch der gerichtlichen Chemie.** In zwei Bänden. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Georg Baumert, Prof. Dr. M. Dennstedt und Dr. F. Voigtländer. gr. 8.

I. Band. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—

II. Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. Mit 98 Abb. einschließlich einer farbigen Spektraltafel. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

Baumhauer, Prof. Dr. H., **Die neuere Entwickelung der Kristallographie.** Mit 46 Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60.

Bernthsen, Prof. Dr. A., **Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.** 9. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit Dr. Ernst Mohr. gr. 8. ℳ 11.—, geb. ℳ 11.80.

Biehringer, Prof. Dr. Joachim, **Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften.** Mit Rechenbeispielen. Für Studierende und Chemiker. Mit 18 Abbildungen und 1 Tafel. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Bischoff, C. A., **Materialien der Stereochemie,** in Form von Jahresberichten bearbeitet. gr. 8.

I. Band. 1894—1898. Mit systemat. Inhaltsverzeichnis für 1894—1902.
II. Band. 1899—1902. Mit alphabetischem Sachregister für 1894—1902.
Preis für beide Bände zusammen ℳ 90.—.

Das Werk, das eine Ergänzung des im Verlage von H. Bechhold in Frankfurt a. M. erschienenen „Handbuches der Stereochemie" von C. A. Bischoff und P. Walden bildet, kann auch als Supplement zu den „Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie usw." und dem „Chemischen Zentralblatt" angesehen werden.

Böttger, Prof. Dr H., **Lehrbuch der Chemie zum Gebrauch bei chemischen Vorlesungen, beim Unterricht in höheren Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht.** Mit 85 Abbildungen in Holzstich und einer Tafel. gr. 8. ℳ 6.—, geb. ℳ 6.50.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Chemie der fünfgliedrigen heterocyklischen Systeme mit Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Stickstoff-Atomen.** In Gemeinschaft mit Prof. Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan. gr. 8. ℳ 15.—, geb. ℳ 16.—.
Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. IV. Teil.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Chemie der sechsgliedrigen heterocyklischen Systeme.** In Gemeinschaft mit Professor Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan. gr. 8. ℳ 28.—, geb. ℳ 29.50.
Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. V. Teil.

Brühl, Prof. Dr. Jul. Wilh., **Die Pflanzen-Alkaloide.** In Gemeinschaft mit Professor Edvard Hjelt und Professor Ossian Aschan. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geb. ℳ 14.—.
Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch d. organischen Chemie. VI. Teil

Caro-Berlin, Dr. N., Dr. A. **Ludwig**-Berlin und Prof. Dr. J. H. **Vogel**-Berlin, **Handbuch für Acetylen** in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht. Herausgegeben von Prof. Dr. J. H. Vogel. Mit 442 Abbildungen. gr. 8. ℳ 29.—, geb. ℳ 30.—.




Classen, Prof. Dr. A., **Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.** Unter Mitwirkung von H. Cloeren. gr. 8.

I. Band. Mit 78 Abbildungen und 1 Spektraltafel. geb. ℳ 20.—.
II. Band. Mit 133 Abbildungen und 2 Spektraltafeln. geb. ℳ 20.—.

Cohn, Dr. Georg, **Die Riechstoffe.** gr. 8. ℳ 6.—.

Cohn, Dr. Georg, **Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate.** Lex.-8. ℳ 12.—.

Cohnheim, Prof. Dr. Otto, **Chemie der Eiweißkörper.** 2. vollständig neu bearbeitete Auflage. gr. 8. ℳ 8.50, geb. ℳ 9.50.

Die erste Auflage erschien als Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Ausführlichem Lehrbuch der Chemie. IX. Band.

Crookes, William, **Die Genesis der Elemente.** Ein Vortrag, gehalten in der „Royal Institution" zu London am 18. Februar 1887. 2. deutsche Ausgabe von W. Preyer. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 1.—.

Curie, Mme. S., **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen.** Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann. 3. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.80.

Dennstedt, Prof. Dr. M. und Dr. F. Voigtländer, **Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw.**, unter besonderer Berücksichtigung der Photographie mit einem Anhange über Brandstiftungen. Für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Juristen, Polizeiorgane usw. Mit 98 Abbildungen einschließlich einer farbigen Spektraltafel. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Doelter, Prof. Dr. C., **Petrogenesis.** Mit einer Lichtdrucktafel und fünf eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.

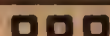
Donath, Dr. B., **Die Grundlagen der Farbenphotographie.** Mit 35 Abbild. und 1 farbigen Ausschlagtafel. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

Emmerling, Dr. O., **Die Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien.** Mit 7 Lichtdrucktafeln. gr. 8. ℳ 4.—.

Engler, C., und **J. Weißberg**, **Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.** gr. 8. ℳ 6.—.

Erdmann, Professor Dr. H., **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** 4. Auflage. Mit 303 Abbildungen, 95 Tabellen, 1 Rechentafel u. 7 farb. Tafeln. ℳ 15.—, geb. in Lnwd. ℳ 16.—, geb. in Halbfrz. ℳ 17.—.

Monographien. ☞ Jllustriertes Prospektheft kostenlos. ☜

Gänge, Dr. C., **Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie, Spektralanalyse, Mikroskopie, Polarisation.** Praktische Anleitung zu wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen mit Hilfe optischer Instrumente nebst theoretischer Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Mit Tabellen der Emissions- und Absorptionsspektra in Wellenlängen, zahlreichen Abbild. im Text und 24 Spektraltafeln. gr. 8. ℳ 18.—.

Gentele, J. G., **Lehrbuch der Farbenfabrikation.** Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben, zum Gebrauche für Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten. 3. umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, herausgegeben von Dr. A. Buntrock.

I. Band. **Die Erdfarben.** Mit 102 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Gnehm, Prof. Dr. R., **Die Anthracenfarbstoffe.** Mit Abbild. ℳ 3.—.

Groth, P., **Tabellarische Übersicht der Mineralien.** Nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. 4. vollständig neu bearbeitete Auflage. gr. 4. ℳ 7.—.

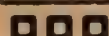
(Eine Übersetzung des Werkes erschien in Frankreich.)

Guttmann, Dr. Leo F., **Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse.** gr. 8. geb. ℳ 2.40.

Guttmann, Oscar, **Handbuch der Sprengarbeit.** 2. Auflage. Mit 146 Abbild. im Text und auf 4 Tafeln. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Handwörterbuch der Chemie, Neues. Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie und unter Mitwirkung von Fittig, Fresenius, Hesse, Meyer, Schaer, Schütze, Thierfelder, Wichelhaus und anderen Gelehrten bearbeitet und redigiert von Dr. Hermann v. Fehling, weil. Professor der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von Dr. Carl Hell und (vom VII. Bande an) Dr. Carl Haeussermann, Professoren der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Mit in den Text gedruckten Abbild. gr. 8. In Lieferungen à ℳ 2.40.

I. Band (Lieferung 1—13). Abatmen bis Benzylurethan. ℳ 31.20.
II. Band (Lieferung 14—26). Beraunit bis Elektrum. ℳ 31.20.
III. Band (Lieferung 27—40). Elementaranalyse bis Kyrtolith. ℳ 32.40.
IV. Band (Lieferung 41—53). Lab bis Phenoïnsäure. ℳ 31.20.
V. Band (Lieferung 54—67). Phenol bis Ryakolith. ℳ 34.80.
VI. Band (Lieferung 68—82). Sabadillin bis Stromzinn. ℳ 36.—.




[Handwörterbuch der Chemie, Neues.]
VII. Band (Lieferung 83—98). Strontian bis Toluol. ℳ 38.40.
VIII. Band 1.—5. Lieferung. [99—103.] à ℳ 2.40.
(Fortsetzung unter der Presse.)

Haushofer, Prof. Dr. K., **Leitfaden für die Mineralbestimmung.** Mit 56 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.50.

Haushofer, Prof. Dr. K., **Mikroskopische Reaktionen.** Als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse. Mit 137 Abbild. ℳ 4.50.

Hempel, Prof. Dr. Walther, **Gasanalytische Methoden.** 3. Auflage. Mit 127 Abbildungen. gr. 8. ℳ 8.—, geb. ℳ 10.—.

Henniger, Prof. Dr. K. A., **Chemisch-analytisches Praktikum** als Leitfaden bei den Arbeiten im chemischen Schullaboratorium. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Mit 21 Abbildungen. gr. 8.
Ausgabe A ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—. Ausgabe B ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—.

Herm, Dr. phil. Walter, **Repetitorium der Chemie für Techniker.** Kurzgefaßtes Lehrbuch, enthaltend eine Einleitung in die Chemie und eine Abhandlung der wichtigsten Elemente und ihrer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der technisch angewandten Körper, ihrer Eigenschaften und Darstellungsmethoden. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.50.

Heumann, Prof. Dr. Karl, **Die Anilinfarben und ihre Fabrikation.** Mit vielen Abbildungen. gr. 8.
I. Teil. Triphenylmethan-Farbstoffe. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
II. Teil. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
III. Teil. 1. Hälfte. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
2. Hälfte. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.
IV. Teil. 1. Hälfte. ℳ 30.—, geb. ℳ 32.—.
2. Hälfte. 1. und 2. Abteilung. ℳ 50.—, in zwei Bänden geb. ℳ 56.—.

II. und III. Teil nach des Verf. Tode fortgesetzt von Prof. Dr. Paul Friedlaender.
IV. Teil, bearbeitet von Prof. Dr. Gustav Schultz.

Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 3. Auflage. Mit 404 Abbildungen. ℳ 19.—, geb. ℳ 20.—.

Heusler, Dr. Fr., **Die Terpene.** gr. 8. ℳ 5.—.

Höfer, Prof. Hans, **Das Erdöl und seine Verwandten.** Geschichte, physikalische und chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung und Gewinnung des Erdöles. 2. Auflage. Mit 18 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. gr. 8. ℳ 10.—, geb. ℳ 11.—.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.** 2. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8.
1. Heft. Die chemische Dynamik. ℳ 6.—.
2. Heft. Die chemische Statik. ℳ 4.—.
3. Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. ℳ 4.—.
(Übersetzungen des Werkes erschienen in England und Frankreich.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Ansichten über die organische Chemie.** Zwei Teile in einem Bande. gr. 8. ℳ 16.80.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Die Lagerung der Atome im Raume.** 2. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Johannes Wislicenus. Mit 19 Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60. (Eine Übersetzung des Werkes erschien in England.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Acht Vorträge über physikalische Chemie,** gehalten auf Einladung der Universität Chicago, 20. bis 24. Juni 1901. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. ℳ 2.50.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.** gr. 8.
I. Heft. Mit 34 eingedruckten Abbildungen. ℳ 4.—.

Hoffmann, Dr. Reinhold, **Ultramarin.** Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Einleitung in die moderne Chemie.** Nach einer Reihe von Vorträgen, gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London. 6. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde.** Gesammelte Gedächtnisreden. Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut. Drei Bände. gr. 8. ℳ 20.—, geb. ℳ 23.—.

Hofmeister, Prof. Dr. Franz, **Die chemische Organisation der Zelle.** Ein Vortrag. gr. 8. ℳ —.60.

Hofmeister, Prof. Dr. Fr., **Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner.** 2. neu durchgesehene und vervollständigte Auflage. gr. 8. ℳ 3.50, geb. ℳ 4.—.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig (1.—15. Jahrgang.), R. Benedikt-Wien (1.—4. Jahrg.), C. A. Bischoff-Riga (1.—15. Jahrg.), G. Bodländer-Braunschweig (13. Jahrg.), A. Coehn-Göttingen (14. und 15. Jahrg.), M. Delbrück-Berlin




[Jahrbuch der Chemie.]

(11—15. Jahrg.), O. Doeltz-Clausthal (11.—12. Jahrg.), F. F. Dürre-Aachen (1.—10. Jahrg.), J. M. Eder-Wien (1.—15. Jahrg.), Th. Fischer-Berlin (13.—14. Jahrg.), P. Friedlaender-Wien (4.—15. Jahrg.), C. Haeussermann-Stuttgart (1.—15. Jahrg.), A. Herzfeld-Berlin (11.—15. Jahrg.), G. Krüss-München (1.—3. Jahrg.), F. W. Küster-Clausthal (5.—12. Jahrg.), W. Küster-Tübingen (11.—15. Jahrg.), J. Lewkowitsch-London (5.—15. Jahrg.) M. Märcker-Halle (1.—10. Jahrg.), A. Morgen-Hohenheim (12.—15. Jahrg.), W. Muthmann-München (9.—11. Jahrgang), W. Nernst-Göttingen (1.—4. Jahrg.), M. Nierenstein-Liverpool (15.—16. Jahrg.), F. Quincke-Leverkusen (12.—15. Jahrg.), F. Röhmann-Breslau (1.—10. Jahrg.), O. Sackur-Breslau (16. Jahrg.), K. Seubert-Hannover (4.—8. Jahrg.), K. Spiro-Straßburg i. E. (16. Jahrg.), A. Werner-Zürich (12.—14. Jahrg.) herausgeg. von Richard Meyer-Braunschweig. gr. 8.

I. Jahrgang 1891. 1892. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
Aus dem Verlage von H. Bechhold in Frankfurt a. M. übernommen.
II. Jahrgang 1892. 1893. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
III. Jahrgang 1893. 1894. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
IV. Jahrgang 1894. 1895. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
V. Jahrgang 1895. 1896. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VI. Jahrgang 1896. 1897. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VII. Jahrgang 1897. 1898. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VIII. Jahrgang 1898. 1899. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
IX. Jahrgang 1899. 1900. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
X. Jahrgang 1900. 1901. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XI. Jahrgang 1901. 1902. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XII. Jahrgang 1902. 1903. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIII. Jahrgang 1903. 1904. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIV. Jahrgang 1904. 1905. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XV. Jahrgang 1905. 1906. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XVI. Jahrgang 1906. 1907. ℳ 16.—, geb. in Lwd. ℳ 17.—, in Hfrz. ℳ 18.—.

Jahrbuch der Chemie. General-Register über die Jahrgänge 1891 bis 1900 (Bände I bis X) zusammengestellt von W. Weichelt. gr. 8. ℳ 10.—, geb. in Lnwd. ℳ 11.—, in Hlbfrz. ℳ 12.—.

Jahrbuch, Technisch-Chemisches. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie.. Herausgegeben von Dr Rudolf Biedermann. gr. 8.

XXII. Jahrgang. 1899. Mit 164 Abbild. 1902. geb. ℳ 15.—.
XXIII. Jahrgang. 1900. Mit 150 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.
XXIV. Jahrgang. 1901. Mit 124 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.
XXV. Jahrgang. 1902. Mit 72 Abbild. 1904. geb. ℳ 15.—.

[Jahrbuch, Technisch-Chemisches.]
XXVI. Jahrgang. 1903. Mit 36 Abbild. 1905. geb. ℳ 15.—.
XXVII. Jahrgang. 1904. Mit 50 Abbild. 1906. geb. ℳ 15.—.
Aus dem Verlage von Carl Heymann-Berlin übernommen. XXVIII. Jahrg. 1905 u. d. Presse.

Jahresbericht über d e Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von F. Fittica. gr. 8.
Für 1886. 6 Hefte. 1888—90. ℳ 60.—.
Für 1887. 6 Hefte. 1890—91. ℳ 70.—.
Für 1888. 7 Hefte. 1890—93. ℳ 75.—.
Für 1889. 7 Hefte. 1892—95. ℳ 72.50.
Für 1890. 7 Hefte. 1894—97. ℳ 80.—.
Für 1891. 7 Hefte. 1896—98. ℳ 76.50.
Für 1892. 7 Hefte. 1897—1900. ℳ 88.—.

—— General-Register für die Berichte 1877 bis 1886. gr. 8.
I. Teil. Autoren-Register. 1898. ℳ 30.—.
II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. ℳ 70.—.

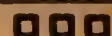
—— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer. gr. 8.
Für 1893. 8 Hefte. 1900—01. ℳ 85.—.
Für 1894. Herausgegeben von W. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni 10 Hefte. 1901—03. ℳ 100.—.
Für 1895. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 11 Hefte. 1902—04. ℳ 114.—.
Für 1896. Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer. 8 Hefte. 1897—1901. ℳ 90.—.
Für 1897. Herausgeg. von G. Bodländer. 10 Hefte, 1901—02. ℳ 108.—.

—— General-Register für die Berichte von 1887 bis 1896. gr. 8.
I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. ℳ 50.—.
II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1907. ℳ 80.—.

—— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. gr. 8.
Für 1898. 11 Hefte. 1903—05. ℳ 104.—.
Für 1899. 10 Hefte. 1904—05. ℳ 102.—.

Vorzugspreise der Serie 1886—99 einschließl. der obigen Generalregister M. 1000.—, anstatt M. 1455.—. Einzelne Jahrgänge können nur zu dem Ladenpreise abgegeben werden.

Für 1900. 9 Hefte. 1906—07. ℳ 92.—.
Für 1901. Heft 1 bis 5. ℳ 60.—.
Für 1903. 9 Hefte. 1904—05. ℳ 85.—.
Für 1904. 11 Hefte. 1905—07. ℳ 110.—.

[**Muspratts** Chemie.]

VIII. Band. (Steinkohlenteer bis Vanadium.) Mit 415 Abbildungen. In 28 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 33.60, geb. ℳ 36.20.

X. Band. (Zucker.) Lieferung 1—13. Mit 367 Abbildungen. à ℳ 1.20.

IX. Band in Vorbereitung.

Einbanddecken in Halbfranz (Deckel mit Leinen überzogen) à Band ℳ 1.40.

——— Verlangen Sie gratis Sonderprospekt. ———

Naumann, Prof. Dr. A., **Technisch-thermochemische Berechnungen zur Heizung, insbesondere mit gasförmigen Brennstoffen.** Aufgaben mit ausführlichen Lösungen als Leitfaden für Praktiker und zur Übung für Studierende. gr. 4. ℳ 6.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Lehr- und Handbuch der Thermochemie.** gr. 8. ℳ 15.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Zur Jahrhundertfeier des Geburtstages Justus Liebigs am 12. Mai 1903.** Akademische Festrede und eingeschaltete aktenmäßige Belege. Mit Justus Liebigs Porträt in Stahlstich. gr. 8. ℳ 2.—.

Nencki, Marceli, **Opera omnia.** Gesammelte Arbeiten von Professor M. Nencki. Mit dem Porträt des Verfassers in Photogravure, einem Faksimile und 15 Tafeln. Zwei Bände. Lex.-8. ℳ 45.—.

(In Kommission.)

Nernst, Prof. W., und Dr. A. **Hesse**, **Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwertung mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen.** Mit 11 Abbildungen. gr. 8. ℳ 2.—, kart. ℳ 2.40.

Ostwald, Prof. Dr. W., **Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für jedermann. gr. 8.

I. Teil. Allgemeines. Mit 46 Abbildungen. ℳ 4.80, geb. ℳ 5.50.

II. Teil. Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen. Mit 32 Abbildungen. ℳ 7.20, geb. in Lnwd. ℳ 8.—.

(Übersetzungen erschienen in Böhmen, Holland und Schweden.)

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., **Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.** 7. Aufl., neu bearbeitet von Prof. Dr. Rob. Otto. Für Chemiker, Apotheker, Medizinalbeamte und Juristen, Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit eingedruckten Abbildungen und einer farbigen (lithographierten) Tafel. gr. 8. ℳ 8.—.

Post, Prof. Dr. Jul., **Chemisch-technische Analyse.** Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen

[Post, Chemisch-technische Analyse.]
in dritter vermehrter und verbesserter Auflage herausgegeben von Prof. Dr. Bernhard Neumann. gr. 8. Bisher erschienen:

I. Band vollständig geheftet ℳ 23.50, gebunden ℳ 25.—.

Daraus einzeln:

I. Band. 1. Heft. Wasser und Abwässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- und Kraftgase. ℳ 4.80.

I. Band. 2. Heft. Leuchtgas, Calciumcarbid und Acetylen, Erdöl, Teeröle, Paraffin, Montanwachs, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt, Fette, fette Öle, Glyzerin, Kerzen, Seifen. ℳ 7.50.

I. Band. 3. Heft. Eisen, Metalle (außer Eisen), Metallsalze. ℳ 7.—.

I. Band. 4. Heft. Anorganische Säuren, Soda, Kalisalze, Pottasche, Salpeter, Brom, Chlor, Chlorkalk, Schwefelnatrium, Antichlor, Tonerde, Aluminiumsulfat. ℳ 4.20.

II. Band. 1. Heft. Kalk, Kalksandsteine, Zement und Gips, Tonwaren, Glas, Glasuren. ℳ 5.50.

II. Band. 2. Heft. Rübenzucker, Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Bier, Wein, Spiritus, Essig, Holzgeist. ℳ 10.—. — Weitere Hefte im Erscheinen.

Rakusin, M. A., **Die Untersuchung des Erdöles u. seiner Produkte.** Eine Anleitung zur Expertise des Erdöles, seiner Produkte und der Erdölbehälter. Mit 59 Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Reychler, Prof. Dr. A., **Physikalisch-chemische Theorien.** Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von Dr. B. Kühn. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Roozeboom, Prof. Dr. H. W. Bakhuis, **Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.** gr. 8.

I. Heft. Die Phasenlehre-Systeme aus einer Komponente. Mit 54 Abbildungen. ℳ 5.50.

II. Heft. Systeme aus zwei Komponenten. 1. Teil. Mit 149 Abbild. und zwei Tafeln. ℳ 12.50.

Roscoe-Schorlemmers Ausführliches Lehrbuch der Chemie. gr. 8.
Erster und zweiter Band: Anorganischer Teil in zwei Bänden. 3. gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage von Sir Henry E. Roscoe und Prof. Dr. Alexander Classen.

I. Band. Mit 401 Abbildungen und einer Tabelle. ℳ 26.—, geb. in Lnwd. ℳ 27.—, in Hlbfrz. ℳ 28.—.

II. Band. Mit drei Spektraltafeln, sowie 228 Abbildungen im Text und auf zwei Tafeln. ℳ 26.—, geb. in Lnwd. ℳ 27.—, in Hlbfrz. ℳ 28.—.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

[Roscoe-Schorlemmers Ausführliches Lehrbuch der Chemie.]

Dritter bis neunter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. I. bis VII. Teil. Herausgegeben von Professor Carl Schorlemmer. Nach dessen Tode fortgesetzt von Prof. Dr. Jul. Wilhelm Brühl und von der 2. Abteilung des V. Bandes bis zum VIII. Band bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Edvard Hjelt und Prof. Ossian Aschan.

III. Band. Mit 139 Abbildungen. ℳ 24.—, geb. in Lnwd. ℳ 25.—, in Hlbfrz. ℳ 26.—.

IV. Band. Mit 23 Abbildungen. ℳ 24.—, geb. in Lnwd. ℳ 25.—, in Hlbfrz. ℳ 26.—.

V. Band. Mit 12 Abbildungen. ℳ 21.—, geb. in Lnwd. ℳ 22.—, in Hlbfrz. ℳ 23.—.

VI. Band. ℳ 15.—, geb. in Lnwd. ℳ 16.—, in Hlbfrz. ℳ 17.—.

VII. Band. ℳ 28.—, geb. in Lnwd. ℳ 29.50, in Hlbfrz. ℳ 30.—.

VIII. Band. ℳ 22.—, geb. in Lnwd. ℳ 23.—, in Hlbfrz. ℳ 24.—.

IX. Band. (Schluß des Werkes.) Herausgegeben von Prof. Dr. Jul. Wilh. Brühl und bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Edvard Hjelt, Prof. Ossian Aschan, Dr. O. Cohnheim, Dr. O. Emmerling und Dr. E. Vahlen. Mit systematischem General-Inhalts-Verzeichnis und General-Sachregister zu Band III bis IX. ℳ 20.—, geb. in Lnwd. ℳ 21.—, in Hlbfrz. ℳ 22.—.

Roscoe-Schorlemmers Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft von Sir Henry E. Roscoe und Prof. Dr. Alexander Classen. Mit 73 Abbildungen und einer farb. Spektraltafel. 11. vermehrte Auflage. ℳ 7.50, geb. ℳ 8.50.

Rümpler, Dr. A., **Ausführliches Handbuch der Zuckerfabrikation.** Mit 368 Abbildungen. gr. 4. ℳ 15.—, geb. ℳ 18.—.

Rümpler, Dr. A., **Die Nichtzuckerstoffe der Rüben in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation.** gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.50.

Rupe, Dr. Hans, **Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.** gr. 8. ℳ 8.—, geb. ℳ 9.—.

Rutherford, Prof. E., **Radioaktive Umwandlungen.** Übersetzt von M. Levin. Mit 53 eingedruckten Abbildungen. ℳ 8.—, geb. ℳ 8.60.

Santos e Silva, Joaquim dos, **Faktoren-Tabellen.** Zur Ausführung chemischer Rechnungen mittels der von L. Meyer und K. Seubert gegebenen Atomgewichte. gr. 8. kart. ℳ 2.—.

Schmidt, Prof. Dr. Ernst, **Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.** gr. 8.

I. Band. Anorganische Chemie. Mit zahlreichen Abbildungen und 1 farb. Spektraltafel. 5. vermehrte Aufl. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.50.

II. Band. Organische Chemie. 4. vermehrte Auflage. ℳ 34.—, in 2 Abteilungen geb. ℳ 38.—.

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftl. und mathematischer

Schorlemmer, Prof. Carl, **Der Ursprung und die Entwickelung der organischen Chemie.** gr. 8. ℳ 5.—.

Schorlemmer, Prof. Carl, **Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie.** 3. verbesserte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers fortgesetzt von Prof. Dr. Jul. Wilh. Brühl und bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Ossian Aschan. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geb. ℳ 25.—.

(Zugleich II. Band von Roscoe-Schorlemmers kurzem Lehrbuch der Chemie.)

Schucht, Ludwig, **Die Fabrikation des Superphosphats** mit Berücksichtigung der anderen gebräuchlichen Düngemittel. Ein Handbuch für den Düngerchemiker im Betriebe und im Laboratorium. 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Mit vier Tafeln und eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 14.—, geb. ℳ 15.—.

Schucht, Ludwig, **Die chemische Düngerindustrie.** Ein Leitfaden für Studierende und angehende Chemiker. Mit 27 Abbildungen und 3 Ausschlagtafeln. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 6.—.

Schultz, Prof. Dr. Gustav, **Die Chemie des Steinkohlenteers** mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. 3. vollständig umgearbeitete Auflage. Mit Abbildungen. In 2 Bänden. gr. 8.
I. Band. Die Rohmaterialien. ℳ 10.—, geb. ℳ 12.—.
II. Band. Die Farbstoffe. ℳ 10.—, geb. ℳ 12.—.

Schwalbe, Dr. Ernst, **Untersuchungen zur Blutgerinnung.** Beiträge zur Chemie und Morphologie der Koagulation des Blutes. gr. 8. ℳ 2.50.

Schwanert, Prof. Dr. Hugo, **Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten** für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner. 4. umgearb. und verm. Aufl. Mit 4 Abbild. u. 2 Spektraltafeln. ℳ 8.—, geb. ℳ 9.—.

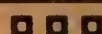
Spiegel, Dr. Leopold, **Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen.** Mit Abbild. gr. 8. ℳ 20.—, geb. in Hlbfrz. ℳ 22.—.

Stark, Dr. Johannes, **Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome.** gr. 8. ℳ 1.50.

Stöckhardts, Ad., **Die Schule der Chemie** oder **Erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente.** Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirte, Gewerbetreibende usw. 20. Auflage, bearbeitet von Prof. Dr. Lassar-Cohn. Mit 197 Abbildungen und einer farbigen Spektraltafel. gr. 8. ℳ 7.—, geb. ℳ 8.—.

(Eine Übersetzung des Werkes erschien in Frankreich.)

Monographien. ☞ Illustriertes Prospektheft kostenlos. ☜

Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. Zum Gebrauch für Apotheker, Ärzte, Chemiker, Fabrikanten, Medizinalbeamte und Techniker. Bearbeitet von Dr. G. Walter und Prof. Dr. A. Gärtner. 4. vollständig umgearbeitete u. verm. Aufl. Mit 40 Abbild. und Tafeln. gr. 8. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.

Travers, Prof. Dr. Morris W., **Experimentelle Untersuchung von Gasen.** Mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, K. C. B. Deutsch von Dr. Tadeusz Estreicher. Nach der englischen Auflage vom Verfasser unter Mitwirkung des Übersetzers neu bearbeitet und erweitert. Mit 1 Tafel und 144 Abbild. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Vogel, Prof. Dr. J. H., **Neue gesetzliche und technische Vorschriften,** betreffend Kalziumkarbid und Acetylen in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Mit Erläuterungen und mit Anweisungen zur Prüfung von Acetylenanlagen. gr. 8. ℳ 2.40, geb. ℳ 3.40.

Walker, Prof. James, **Elementare anorganische Chemie.** Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von M. Egebrech. und E. Bose. Mit 42 Abbild. gr. 8. ℳ 4.50, geb. ℳ 5.—.

Walker, Prof. James, **Einführung in die physikalische Chemie.** Nach der 2. Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von Dr. H. v. Steinwehr. Mit 48 Abbildungen. gr. 8. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Walter, Dr. B., **Die Oberflächen- oder Schillerfarben.** Mit 8 Abbildungen und einer Tafel. gr. 8. ℳ 3.60.

Weinstein, Prof. Dr. B., **Thermodynamik und Kinetik der Körper.**
- I. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—.
- II. Band. Absolute Temperatur. Die Flüssigkeiten. Die festen Körper. Thermodynamische Statik und Kinetik. Die (nicht verdünnten) Lösungen. gr. 8. ℳ 16.—.
- III. Band. 1. Halbband. Die verdünnten Lösungen. Die Dissoziation. Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus. (Erster Teil.) gr. 8. ℳ 12.—.

Werner, Prof. Dr. A., **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.** gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

Wichelhaus, Prof. Dr. H., **Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.** 2. durch Nachträge ergänzte Ausgabe. gr. 8. ℳ —.80.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.



